

Антон Георгиев

**Въведение в спектралните методи за
анализ в органичната химия**

София 2020 год.

Основни принципи на молекулната спектроскопия

Оптични спектрални методи, които изследват погълнатото от молекулите електромагнитно лъчение във УВ (ултравиолетова), В (видима), ИЧ (инфракчервена), МВ (микровълнова) и РЧ (радиочестотна) област на електромагнитния спектър.

Електромагнитното лъчение е поток от частици (фотони) с енергия:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \bar{\nu} = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Където:

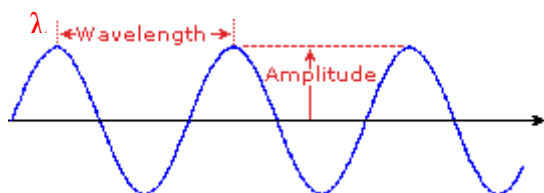
h – константа на Планк , $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s

λ – дължина на вълната (cm, μ m, nm)

ν – честота на електромагнитното лъчение (Hz, s^{-1})

$\bar{\nu}$ – вълново число (cm^{-1}) – представлява реципрочна стойност на дължината на вълната и се определя като броя дължини на вълните, които се поместват в 1 cm от посоката на разпространение на вълната.

Дължина на вълната (λ): дефинира се като разстоянието между два съседни максимума на вълната. Колкото е по-малка λ , толкова енергията на електромагнитното лъчение е по-голяма и обратно (фиг. 1).



Фиг. 1. Схематично изобразяване на дължината на вълната между два съседни максимума на вълната.

Пълната (общата) енергия на една молекула се състои от четири слагаеми енергии:

$$E_{\text{обща}} = E_{\text{тр.}} + E_{\text{рот.}} + E_{\text{вибр.}} + E_{\text{ел.}}$$

Където:

$E_{\text{тр.}}$ – енергия на трансляция на молекулата и се изменя непрекъснато.

$E_{\text{рот.}}$ – енергия на ротация на молекулата около центъра на тежестта ѝ.

$E_{\text{вибр.}}$ – енергия на трептене на атомите.

$E_{\text{ел.}}$ – енергия на електронните преходи.

Взаимодействието с електромагнитното лъчение е свързано с промяна на $E_{\text{рот.}}$, $E_{\text{вибр.}}$, $E_{\text{ел.}}$. Това взаимодействие се осъществява, ако е изпълнено условието:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot \bar{\nu} \cdot c$$

или

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E}$$

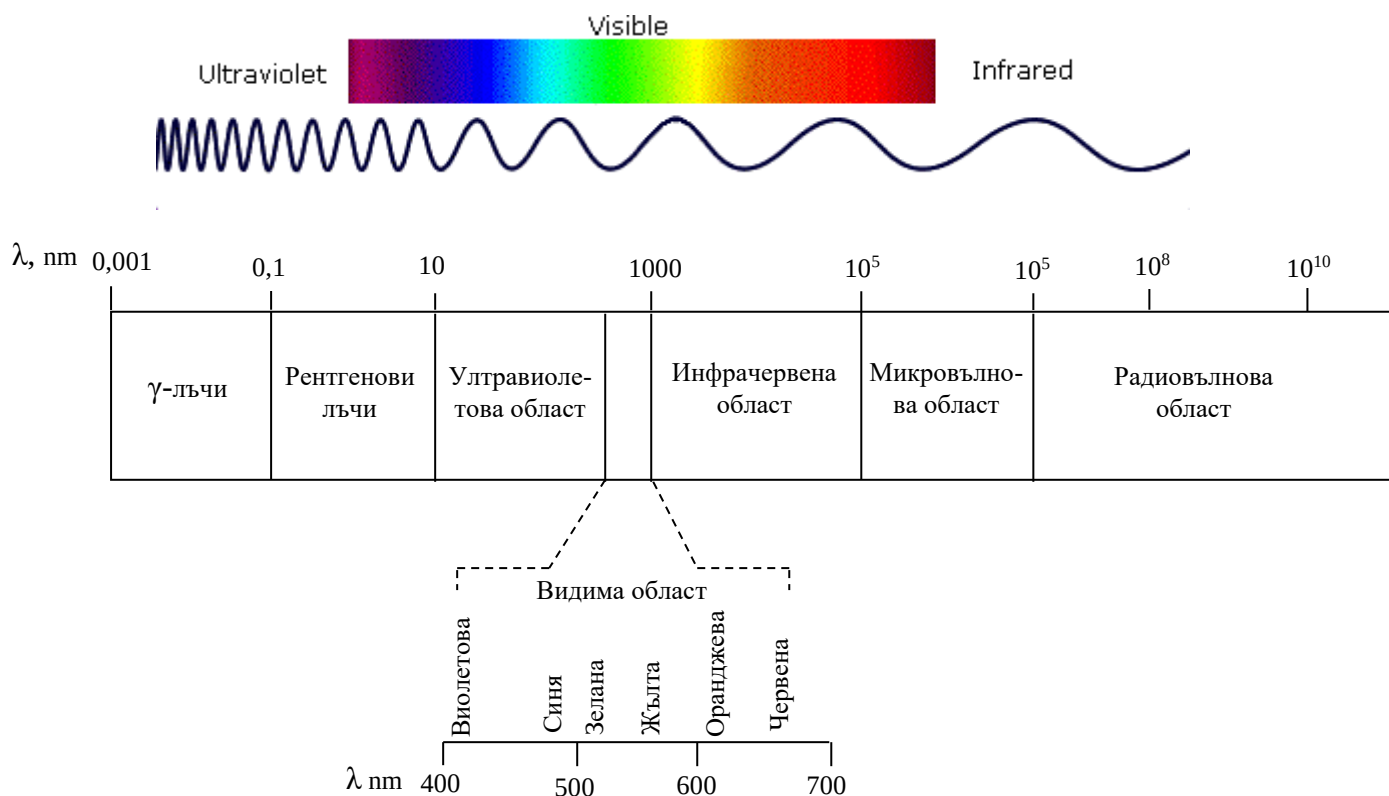
Където:

E_2 и E_1 са $E_{\text{ел.}}$, $E_{\text{вибр.}}$, $E_{\text{рот.}}$ след и преди облъчването.

В зависимост от честота (ν), респективно (λ) дължината на вълната могат да се предизвикат промени в $E_{\text{ел.}}$ (да се извърши електронен преход) или промяна в $E_{\text{вибр.}}$ или $E_{\text{рот.}}$.

$$\Delta E_{\text{ел.}} \gg \Delta E_{\text{вибр.}} \gg \Delta E_{\text{рот.}}$$

Поглъщането на електромагнитната енергия в различните области на спектъра е свързано с определени енергетични преходи (фиг. 2):



Фиг. 2. Електромагнитна област на спектъра.

Изменението на енергията на електроните ($\Delta E_{\text{ел.}}$) във външните слоеве на молекулите при преминаване от едно в друго е от порядъка на 100 до 1000 kJ/mol, което отговаря на поглъщане на електромагнитното лъчение във **видимата (В) и ултравиолетовата (УВ)**.

Вибрационните преходи ($\Delta E_{\text{вибр.}}$) са свързани с поглъщане на енергетични кванти от порядъка на 10 kJ/mol, които съответстват на енергията на инфрачервените лъчи. Поради това основният експериментален метод на вибрационната спектроскопия е **инфрачервената (ИЧ) спектроскопия**.

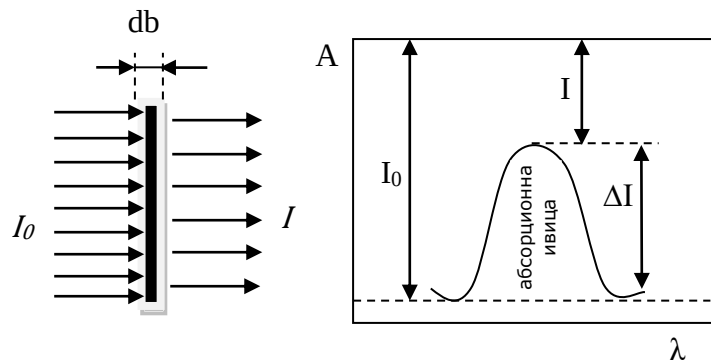
Енергията на ротационните преходи ($\Delta E_{\text{рот.}}$) е сравнително малка > 1 kJ/mol. Тя се реализира чрез поглъщане на лъчение в микровълновата и отчасти в далечната инфрачервена област. Ротационните спектри се състоят от тесни линии (чисти ротационни преходи) и от тях може да се получи информация за молекулната структура.

Електронната и вибрационната спектроскопия се обединяват под наименованието оптична или молекулна спектроскопия. Нейни характеристики са интензитета на лъчението I и величините характеризиращи интензитета на спектралните ивици. Интензитета на лъчението I се определя като количеството електромагнитна енергия, преминаваща за единица време през единица повърхност. Съгласно вълновата теория интензитета I е пропорционален на квадрата на амплитудата на електромагнитната вълна. Според фотонната теория интензитета зависи от количеството на фотоните в светлинния поток:

$$I_v = c \cdot N_v \cdot h \cdot \nu$$

N_v е броят на фотоните с енергия $h \cdot \nu$ в единица обем.

Когато светлината премине през повърхност с дебелина db се регистрира абсорбционна ивица, както е показано на фиг. 3.



Фиг. 3. Преминаване на лъч светлина през повърхност с дебелина db и регистриране на абсорбционна ивица.

$$dI_v = I_0 - I$$

Където,

I_0 - интензитет на падналата светлина, (J/s.m²)

I - интензитет на преминлата светлина, (J/s.m²)

При поглъщане на електромагнитната енергия от молекулите в db интензитета на лъчението I_v ще намалее.

$$-dI_v = k_v \cdot I_v \cdot n \cdot db$$

k_v е коефициент, който характеризира вероятността за поглъщане на монохроматично лъчение с енергия $h \cdot \nu$ от облъчваното вещество.

$$-\frac{dI_v}{I_v} = k_v \cdot n \cdot db$$

След интегриране се получава:

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_v = k_v \cdot n \cdot b - \text{закон на Буге-Ламберт-Беер}$$

Индексът ν в горните уравнения означава монохроматична светлина т.е. електромагнитно лъчение с точно определена дължина на вълната λ .

Процентното отношение:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \text{ се нарича пропускливост (англ. - Transmittance)}$$

Законът на Буге-Ламберт-Беер в молекулната спектроскопията най-често се използва в следната форма:

$$A = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right)_v = a_v \cdot b \cdot c$$

Където:

c – концентрация на веществото mol/l, g/l.

b – дебелината на слоя (кюветата) cm.

a_v е константа и има смисъла на k_v се нарича абсорбируемост.

A се нарича **абсорбция** (англ. **Absorbance**) и е безразмерна величина.

Законът на Буге-Ламберт-Беер се използва за количествени изследвания, където при неизвестна концентрация на пробата се измерва абсорбцията и се изчислява концентрацията на съединението. Съгласно горното уравнение, абсорбцията е право пропорционална на концентрацията на веществото. Ако, се раздели дясната страна на горното уравнение на молекулната маса M_m , се получава:

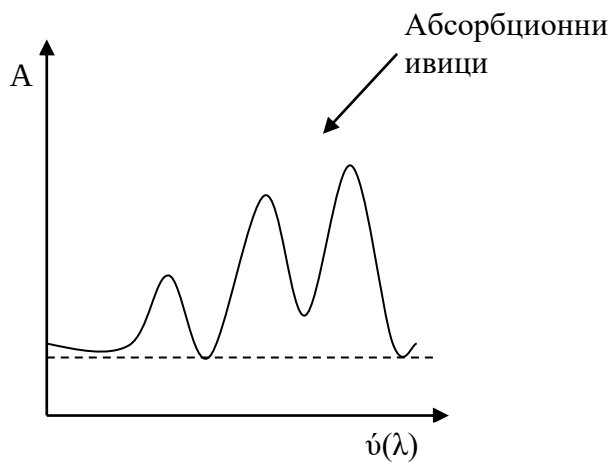
$$A = \frac{\epsilon_v \cdot b \cdot c}{M_m}$$

ϵ_v се нарича моларна абсорбируемост l/mol.cm

Коефициентите a и ϵ_v са свързани със следната зависимост:

$$\epsilon_v = a_v \cdot M_m$$

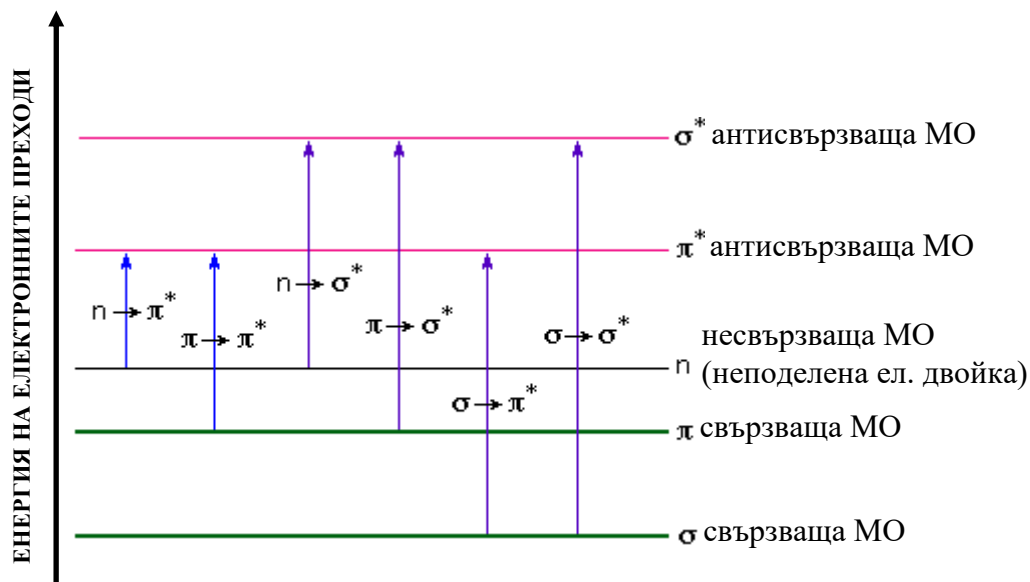
Абсорбционните ивици за всяко съединение са специфични и се използват за качествен и количествен спектрален анализ (фиг. 4).



Фиг. 4. Абсорбционни ивици и регистриране на спектър на веществата.

Спекторскопия в Ултравиолетовата и Видимата област (УВ-В спектроскопия, UV-Vis spectroscopy)

При облъчване на молекулата с ултравиолетова (УВ) светлина с обхват от електромагнитния спектър 150-400 nm и с Видима (В) светлина с обхват 400-750 nm се реализират електронни преходи на валентните електрони от различни химични връзки от по-ниски на по-високи енергетични нива - молекулни орбитали (МО). При всеки разрешен електронен преход се поглъща светлина с определена дължина на вълната (честота, енергия) при което се регистрират спектрални абсорбционни ивици. На фиг. 1 са показани схематично възможните електронни преходи.



Фиг. 1. Възможни електронни преходи на валентни електрони в МО.

Те се реализират когато електрони от свързваща σ - или π -МО или от несвързваща n -МО преминават на по-високоенергетична антисвързваща МО. При показаните електронни преходи енергията намалява в реда:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > \sigma \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

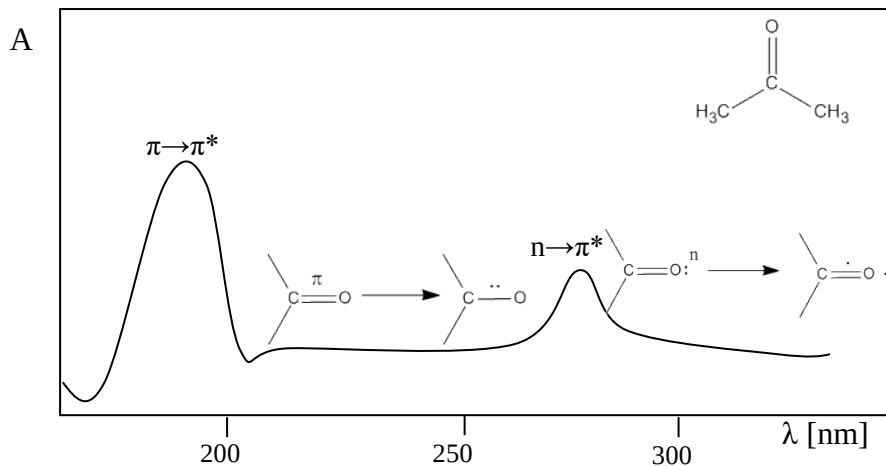
$\longrightarrow$
 Намалява енергията на
 електронните преходи в молекулата.

Атомните групи които съдържат π -връзки и поглъщат в близката УВ и В област се наричат хромофорни групи.

Пример: $>C=C<$ и спрегнати двойни връзки, $>C=O$, $-NO_2$, $-N=N-$ и др.

Хромофор	Пример	Електронен преход	λ_{max} , nm	ϵ	Разтворител
$>C=C<$	Етен (етилен)	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15,000	Хексан
$-C \equiv C-$	1-Хексин	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	Хексан
$>C=O$	Етанал (ацеталдехид)	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	290 180	15 10,000	Хексан
$\begin{array}{c} -N=O \\ \\ O:- \end{array}$	Ниторметан	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	275 200	17 5,000	Етанол
$C-X$ $X=Br$ $X=I$	Метил бромид Метил йодид	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$	205 255	200 360	Хексан

На фиг. 2 е показан УВ спектър на ацетон, съдържащ $>C=O$ хромофорна група.

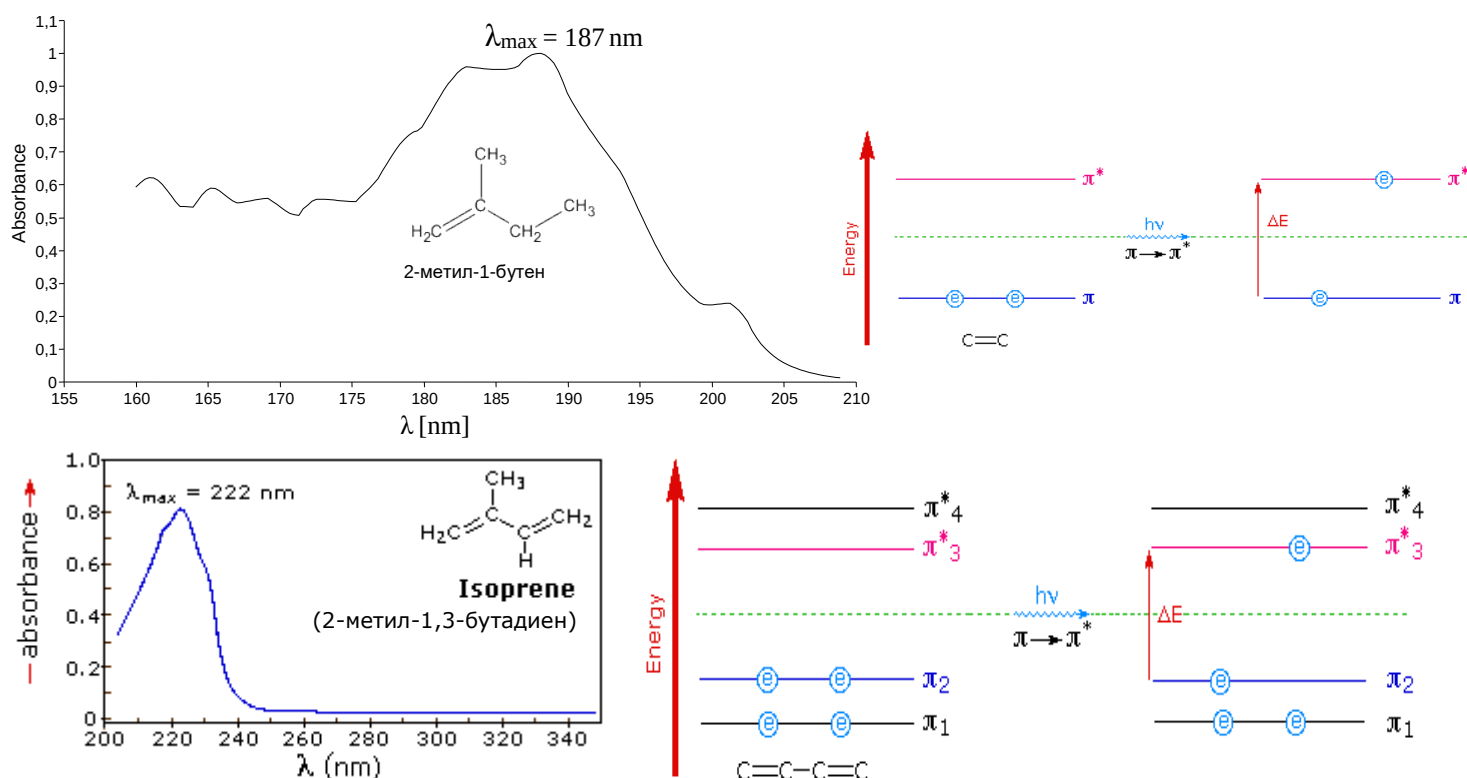


Фиг. 2. UV спектър на ацетон.

Регистрират се две абсорбционни ивици при $\lambda_{\text{max}} = 195 \text{ nm}$, където се реализират $\pi \rightarrow \pi^*$ електронни преходи за които е необходима по-висока енергия, от тези на $\text{n} \rightarrow \pi^*$ електронни преходи $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$.

Ефекти в UV-В спектроскопията

Батохромен ефект: Когато молекулата на органичното съединение съдържа две хромофорни групи, които образуват спрегната система от π -връзки се надблюдава отместване на абсорбционните максимуми в дълговълновата област (червено отместване). На фиг. 3 се показани спектрите на 2-метил-1-бутен и изопрен.



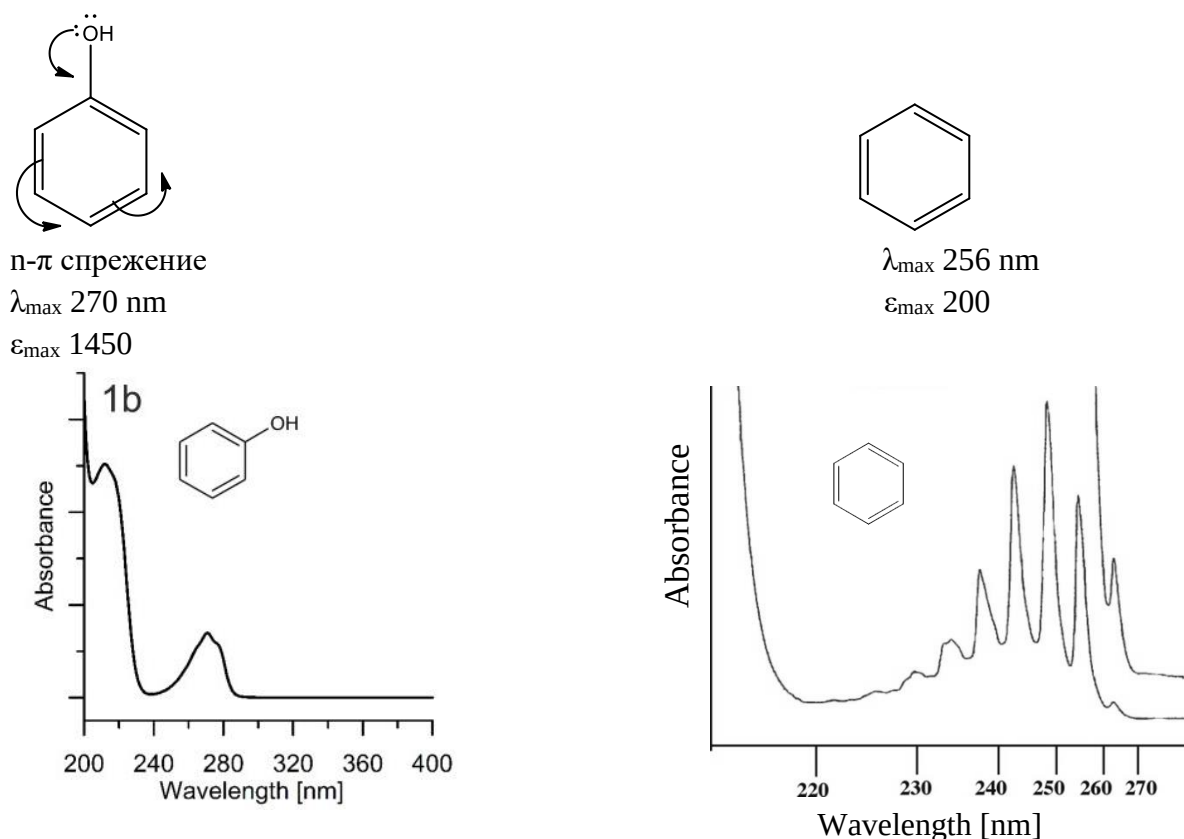
Фиг. 3. UV спектър и енергетична диаграма на електронните преходи на 2-метил-1-бутена и изопрена.

Хиперхромен ефект: Изразява се в повишение на интензитета на абсорбционните ивици в резултат на батохромен ефект.

Хипсохромен ефект: Наблюдава се отместване на абсорбционните максимуми към по-късовълновата област (синьо отместване).

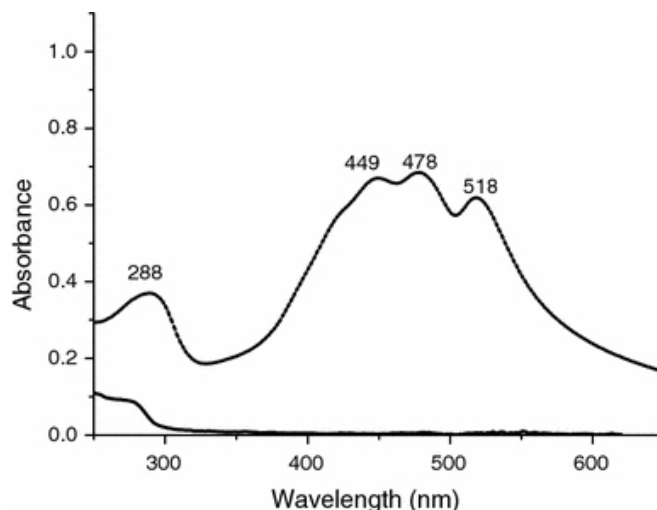
Хипохромен ефект: Изразява се в понижение на интензитета на абсорбционните ивици в резултат на хипсохромен ефект.

Ауксохромни групи (помощноцветни групи): Оказват влияние върху положението на спектралните ивици на даден хромофор. Те притежават неподелени електронни двойки - OH, -NH₂ и не са хромофори, но свързани с тях в резултат на спрежение предизвикват батохромен и хиперхромни ефекти, поради спрежение на p-електроните с π -електроните на хромофора.



Фиг. 4. УВ спектри на фенол и бензен.

В УВ-В спектрите на съединения с няколко спрегнати хромофора (двойни връзки) се наблюдава силен батохромен ефект и абсорбционните максимуми се намират във видимата област на спектъра. Тези съединения са цветни. Например β -каротен има 11 спрегнати двойни връзки $\lambda_{\text{max}} = 449, 478$ и 518 nm (фиг. 5).



Фиг. 5. УВ-В спектър на β -каротен.

Посочените абсорбционни максимуми се дължат на различната енергия на $\pi \rightarrow \pi^*$ електронни преходи в резултат на спрежението в молекулата. В таблицата по-долу са посочени някои дължини на вълните във видимата област на спектъра.

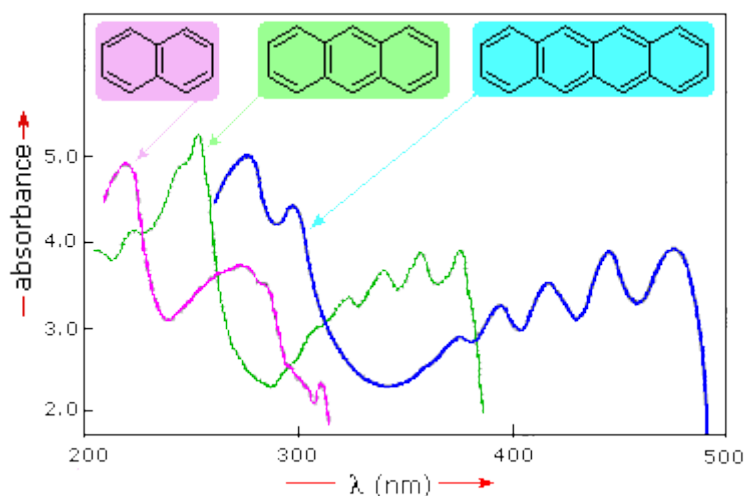
Области на поглъщане на светлината във видимата област на спектъра

Видима област на спектъра	λ (nm)
Виолетова	380 - 435
Синя	435 - 500
Синьо-зелена	500 - 520
Зелена	520 - 565
Жълта	565 - 590
Оранжева	590 - 625
Червена	625 - 740

Приложение на УВ-В спектроскопията за структурни изследвания

Използва се за установяването на взаимното влияние на хромофори и ауксохромни групи.

1. Установяване на спрегнати системи (спрегнати двойни връзки) в батохромен ефект. Всяка нова спрегната двойна връзка отмества $\lambda_{\max}$ приблизително с 30 nm. На фиг. 6 са дадени УВ-В спектрите на линейно кондензирани безенови ядра - нафтаден, антрацен и тетрацен.



Фиг. 6. УВ-В спектри на нафтаден, антрацен и тетрацен.

С нарастване на броя на ядрата се увеличава броя на спрегнатите двойни връзки и енергията на електронните преходи намалява.

2. Различаване на цис- и тран- изомери. При цис изомера се появява ивица с хипсохромен и хипохромен ефект.

3. За количествен анализ органични съединения с хромофорни групи, съгласно закона на Буге-Ламберт-Бер.

Спектроскопия в Инфрачервената област (ИЧ спектроскопия, IR spectroscopy)

Изследва погълнатото от молекулите електромагнитно лъчение в инфрачервената област на спектъра с обхват $\lambda = 2,5 - 100 \mu\text{m}$. Регистрират се вибрационни и ротационни преходи на атоми и молекули по спектрален път. За тези преходи е необходима по-ниско енергетична светлина (дълговълнова).

$$E_{\text{вибр.}} > E_{\text{рот.}}$$

$\lambda > 50 \mu\text{m}$ – далечна инфрачервена област, ниско енергетична светлина регистрират се само ротационни спектри.

$\lambda > 2,5 - 50 \mu\text{m}$ – близка инфрачервена област, по-високо енергетична светлина, регистрират се вибрационни спектри. По-точно получените преходи са вибрационно-ротационни, тъй като на всеки вибрационен преход отговарят и серия от ротационни преходи.

В ИЧ-спектроскопията е прието вместо λ (дължината на вълната) да се използва ν (вълново число, cm^{-1}) и представлява реципрочна стойност на дължината на вълната и се определя като броя дължини на вълните, които се поместват в 1 cm от посоката на разпространение на вълната.

$$\nu = \frac{1}{\lambda}, \text{cm}^{-1}$$

$$\nu = \frac{10^6}{\lambda}, \mu\text{m}$$

Мястото на абсорбционната ивица се изразява с ν , а с A или T – абсорбция или пропускливост.

$$A(T) = \frac{I_0}{I} \cdot 100, \%$$

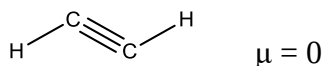
Горното уравнение показва количеството погълната светлина от молекулите, където:

I_0 - интензитет на падналата светлина, (J/s.m^2)

I - интензитет на преминалата светлина, (J/s.m^2)

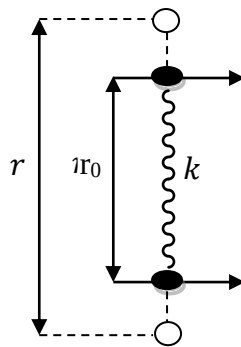
Трептящите молекули поглъщат лъчи, чиято честота съвпада с честотата на собствените им механични трептения, т.е. когато между тях настъпи резонанс. В ИЧ- спектъра се регистрират само трептения, чиято промяна е в диполния момент на молекулата. Колкото е по-голяма тази промяна, толкова е по-интензивна собствената абсорбционна ивица. ИЧ- неактивни трептения са тези, които не се регистрират в спектъра и не променят диполния момент (μ) на молекулата.

Пример:



Ацетилен - симетрична молекула и не се променя диполния момент

Трептенето на атомите при двуатомна молекула може да се представи с помощта на механичен модел, който се състои от две тела с маси m_1 и m_2 , намиращи се на определено разстояние r_0 и свързани чрез еластична пружина (фиг. 1).



Фиг. 1. Модел на хармоничен осцилатор от два свързани атома с пружина.

При разтягане или свиване на пружината на разстояние $\Delta r = r - r_0$ възниква противодействаща сила F , под въздействието на която системата започва да трепти около равновесното си положение. При условие, че $\Delta r \ll r_0$ както е и при молекулните трептения, може да се приеме, че е валиден закона на Хук:

$$F = -k \cdot \Delta r$$

знака (-) показва, че силата F е обратно насочена на посоката на деформация.

k - силова константа (N/cm)

Модел, притежаващ описаните по-горе свойства се нарича хармоничен осцилатор. Честотата на трептене на хармоничен осцилатор е :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{c\sqrt{k}}{M} - \text{Закон на Хук за трептене на хармоничен осцилатор.}$$

k - силова константа на връзката и характеризира здравината ѝ.

M - приведена маса.

$$M = \frac{M_x \cdot M_y}{M_x + M_y}$$

Където:

x и y са два свързани атома.

M_x и M_y са атомните им маси.

Трептенето на атомите се подчинява на законите на квантовата механика. Разликата между две стационарни вибрационни състояния, например основно ($n = 0$) и първо възбудено ($n = 1$) е:

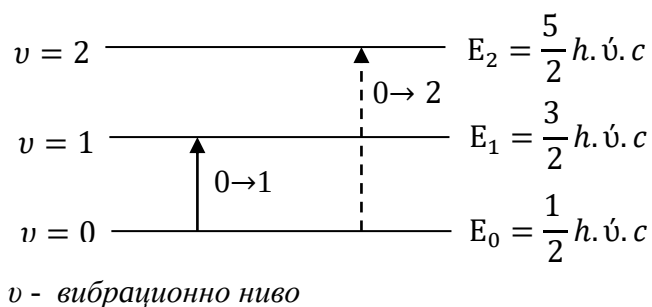
$$E^{0 \rightarrow 1}_{\text{вибр.}} = E^1_{\text{вибр.}} - E^0_{\text{вибр.}} = h \cdot \nu \cdot c$$

Преходът от основно във възбудено вибрационно състояние е свързан с поглъщане на квант инфрачервено лъчение с енергия:

$$E_{\text{кв.}} = h \cdot \nu \cdot c$$

$$E^{0 \rightarrow 1}_{\text{вибр.}} = E_{\text{кв.}}$$

Това означава, че при преход между две съседни вибрационни нива, честотата на погълнатото лъчение е равна на собствената механична честота на трептене на молекулата. За хармоничния осцилатор е в сила подборно правило, според което са възможни единствено преходи между две съседни вибрационни състояния ($\Delta \nu = \pm 1$). Като се има предвид, че при стайна температура молекулите се намират предимно в основно вибрационно състояние (ν), то в ИЧ-спектъра би трябвало да се наблюдават само т.нар. основни честоти, отговарящи на преход $0 \rightarrow 1$. На фиг. 2 са представени схематично възможните вибрационните преходи на различни нива.



Фиг. 2. Схематично изразяване на вибрационни преходи на различни нива.

В действителност трептенията на атомите в молекулата не са строго хармонични. Наличието на слаба ахармоничност води до нарушаване на подборното правило, в резултат на което са възможни преходи: $v = 0 \rightarrow 2$; $v = 0 \rightarrow 3$ и т.н. Това са обертоновите ивици в ИЧ- спектъра с честота 20, 30 и т.н. Обертоновите преходи са много по-малко вероятни от основните, поради което съответстващите абсорбционни ивици са с един до два порядъка по-слабо интензивни.

Интензитет на абсорбционните ивици.

Според законите на класическата електродинамика, взаимодействието между електромагнитното лъчение и веществото е възможно при условие, че поглъщането на светлинната енергия предизвиква преразпределение на електричните заряди в молекулата. В ИЧ-спектъра това означава, че абсорбция ще се реализира, ако в процеса на трептенето се променя диполния момент (μ).

$$\left(\frac{d\mu}{dr}\right) r_0 \neq 0$$

dr - изменение на междуядреното разстояние между двата атома.

r_0 - междуядрено разстояние.

Изменението на диполния момент при промяна на междуядреното разстояние, трябва да бъде различно от нула. Интензитетът на съответната ивица в ИЧ- спектъра е пропорционален на $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)^2 \cdot r_0$

Вибрационни преходи, които променят диполния момент се наричат разрешени, а съответните трептения активни. В обратния случай преходите са забранени и трептенията са неактивни. Неактивни трептения имат двуатомни молекули, съставени от еднакви атоми ($N \equiv N$, $O = O$ и др.). Те не притежават постоянен диполен момент $\mu_0 = 0$. Симетрични молекули, като $H-C \equiv C-H$, $R-C \equiv C-R$ и др. нямат ивици в ИЧ- спектъра за $\nu_{C \equiv C}$, $\nu = 2270-2250 \text{ cm}^{-1}$, тъй като промяната на молекулната геометрия при вибрационното движение предизвиква изменение на заряда в единия край на молекулата, който се компенсира с аналогично преразпределение в другия край.

Брой и видове основни трептения на атомите в молекулите (вътрешномолекулни вибрационни движения)

Според законите на механиката изразя:

$3N-6$ е броя основни трептения на атомите в N - атомна нелинейна молекула.

$3N-5$ е броя основни трептения на атомите в N - атомна линейна молекула.

Един атом има 3 степени на свобода на движение в пространството (x , y , z). Положението на N - атома ще има $3N$ степени на свобода на движение.

6 степени на свобода на движение = 3 степени на свобода на трансляция + 3 степени на свобода на ротация.

5 степени на свобода на движение = 3 степени на свобода на трансляция + 2 степени на свобода на ротация.

Формата на молекулните трептения се определя от предпоставката, че при вибрационно движение молекулата не се премества в пространството (транслационно движение) и не се върти около центъра на тежестта (ротационно движение). Ето защо за двуатомните молекули е разрешено трептене само по дължината на химичната връзка. При многоатомни молекули съществуват повече възможности за

движения на атомите, при което се спазват горните две условия. Атомите трептят с еднаква честота и достигат едновременно максималното си отклонение от равновесната си конфигурация.

Възможни са два вида трептения:

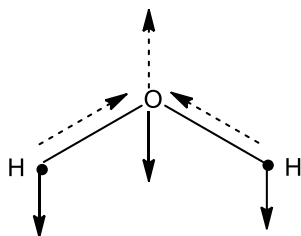
Валентни трептения (ν) - те са свързани с промяна на дължината на валентните връзки (свиване и разтягане).

Деформационни трептения (δ) - при тях се мени ъгъла между валентните връзки (валентния ъгъл).

Пример :

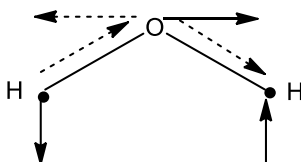
H_2O $N = 3$; $3 \cdot 3 - 6 = 3$ основни трептения

(нелинейна молекула)



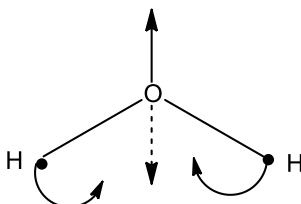
ν_s - валентно симетрично трептене на $-\text{OH}$ връзки

Синхронно свиване и разтягане на $-\text{OH}$ връзките при което се запазва симетрията в молекулата. Това трептене се характеризира с определено вълново число $\nu_{s-\text{OH}} = 3652 \text{ cm}^{-1}$.



ν_{as} - валентно асиметрично трептене на $-\text{OH}$ връзки

Асинхронно свиване и разтягане на валентни връзки при което се нарушава симетрията на молекулата, $\nu_{as-\text{OH}} = 3756 \text{ cm}^{-1}$.



δ_s - деформационно симетрично трептене на $-\text{OH}$ връзки (ножично трептене).

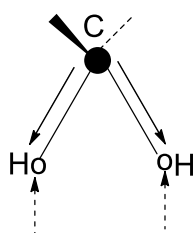
Валентния ъгъл се свива и удължава, при което се мени ъгъла между връзките $\delta_{s-\text{OH}} = 1569 \text{ cm}^{-1}$.

Видове трептения при фиксирани плоски групи в молекулите на органичните съединения

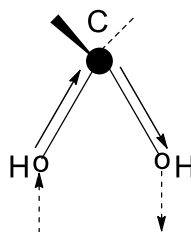
$>\text{CH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ групи и др.

За $>\text{CH}_2$ група

валентни трептения - ν

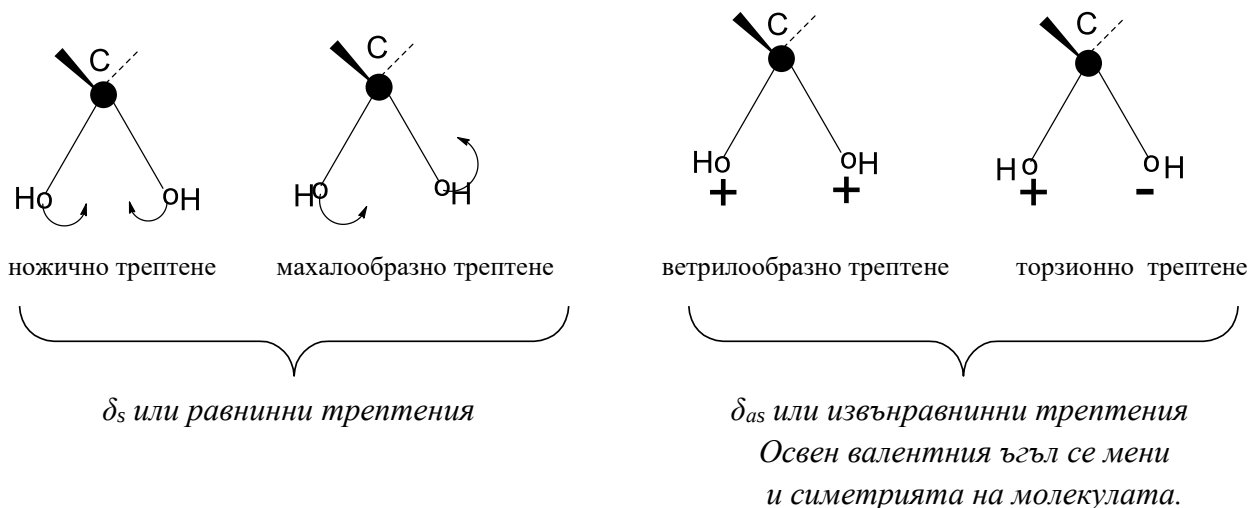


ν_s - валентно симетрично трептене



ν_{as} - валентно асиметрично трептене

деформационни трептения - δ



При по-големи молекули идентифицирането на спектралните ивици е значително по-трудно. Тъй като трептенията са трикратно повече от броя на атомите, ИЧ- спектъра се усложнява с нарастване размерите на молекулата. Например 20 атомна молекула ще има 54 основни честоти. Допълнително е възможна и появата на обертонови ивици и т.нар. съставни честоти, които представляват сума или разлика от две основни трептения. Следователно трябва да се очаква, че ИЧ- спектърът на многоатомните молекули е извънредно сложен и неговото разчитане е практически невъзможно. Следните причини опростяват до голяма степен реалния ИЧ- спектър :

1. Обертоновите и съставни ивици имат с един до два порядъка по-нисък интензитет от този на основните. По тази причина в повечето случаи те не пречат на структурния анализ.
2. С увеличаване симетрията на молекулата нараства броя на неактивните честоти, тъй като част от трептенията не променят диполния момент. Освен това различни трептения могат да имат еднаква честота поради израждане.

Характеристични абсорбционни честоти

Атомните групи (-OH, >C=O и др.) имат специфични абсорбционни ивици в спектъра при определени ν (вълнови числа) или ν (честоти), които се наричат характеристични абсорбционни честоти. Те не зависят от останалата част на молекулата и се използват за идентифициране на тези групи. Тяхното положение в спектъра зависи от масата на трептящите атоми и здравината на връзката между тях и се представя със закона на Хук :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{c\sqrt{k}}{m} \quad \text{- Закон на Хук за трептене на хармоничен осцилатор.}$$

Характеристични честоти (ν , cm^{-1}) на някои връзки в ИЧ- спектрите:

Група	Вид трептене	Характеристична честота, cm^{-1}
>C – H	ν	2850 - 2960
	δ	1350 – 1470
>C = C<	ν	1640 – 1680
—C $\equiv$ C—	ν	2100 – 2200

Изводи от закона на Хук :

- 1) Деформационните константи са 10 пъти по-малки от константите на валентните трептения, защото при последните се мени дължината на валентните връзки при което възникват по-големи съпротивителни моменти (сили). Поради това честотите на деформационните трептения са 2-3 пъти или $\sqrt{10}$ по-малки от тези на валентните трептения.

- 2) Честотите на валентните трептения респ. вълновите числа (ν) са правопрпорционални на $\sqrt{k}$.

Пример:

$>C - C <$	$>C = C <$	$—C \equiv C—$
к	2.к	3.к
ν	$\nu \cdot \sqrt{2}$	$\nu \cdot \sqrt{3}$
$\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 2100 \text{ cm}^{-1}$

- 3) Честотите на валентните трептения респ. вълновите числа (ν) са обратнопропорционални на $\sqrt{M}$, където участват масите на трептящите атоми.

Връзки	Валентни трептения ν , cm^{-1}
O—H	3200 – 3600
N—H	3100 – 3800
C—H	2850 – 2960

Приложение на ИЧ- спектроскопията за структурни изследвания

За структурен анализ на ораганични съединения се използва областта $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

А) Определяне структурата на молекулата – информация за молекулния скелет (алкан, алкен, алкин, арен). С ИЧ- спектъра се определят наличните функционални групи в молекулата. Областта $4000-1300 \text{ cm}^{-1}$ се нарича характеристична. В тази област се намират характеристични групови честоти (определят се функционалните групи $>C=O$, $-OH$, $-NH_2$, $-NO_2$, $-C\equiv N$ и др.)

Б) Идентифициране на непознато органично съединение чрез сравняване на ИЧ- спектъра му с ИЧ- спектъра на познати органични съединения събирани в каталози.

В) За количествен анализ съгласно закона на Буге-Ламберт-Беер.

В областта $1400-650 \text{ cm}^{-1}$ се регистрират скелетни молекулни трептения, тази област е нехарактеристична и се нарича още “област на отпечатък на палците” или дактилоскопична област. Две съединения са идентични, ако се установи еднакъв профил в ИЧ- спектрите им в тази област.

Фактори, влияещи върху характеристичните честоти

Характеристичните честоти в ИЧ- спектрите на химичните съединения се обясняват с локализирани трептения на определени връзки или групи. Точното положение на ивиците зависи от редица допълнителни ефекти. Част от тях са свързани с условията за регистриране на спектрите: промяна на фазовото състояние или степента на асоциация, влияние на природата на разтворителя или образуване на водородни връзки. При сложните молекули действат и вътрешномолекулни фактори, които предизвикват механично взаимодействие между отделните трептения или променят силовата константа на характеристичните връзки. Към този вид фактори се отнасят и електронните ефекти на заместителите, дипол – диполните взаимодействия и изменението на валентните ъгли.

ИЧ – спектрална характеристика на основни класове органични съединения

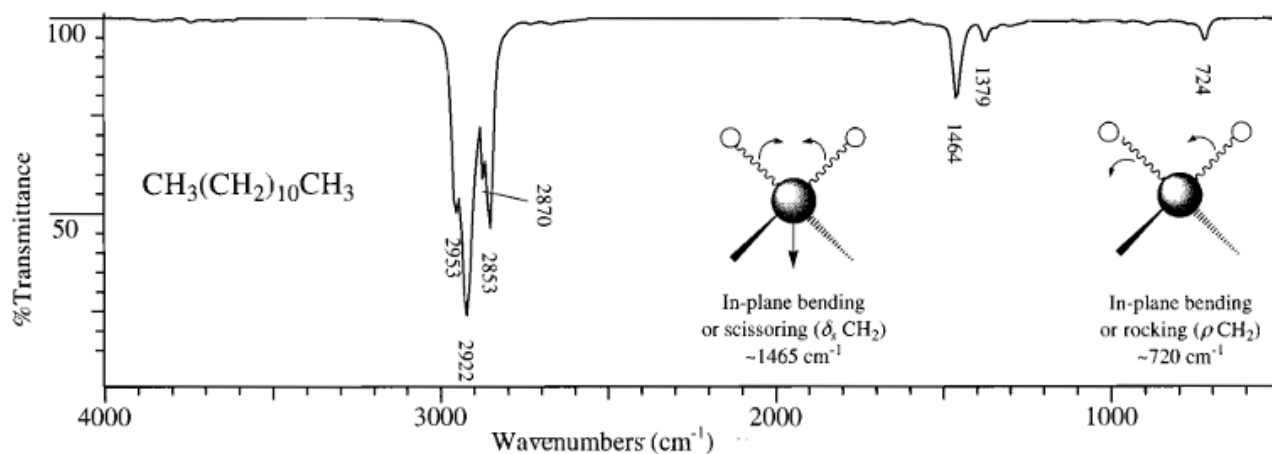
Въглеродороди

Абсорбционните ивици в ИЧ спектрите на въглеродородите се дължат на валентни и деформационни трептения на C—H и C—C връзките. C—C валентните трептения са нехарактеристични и нискоинтензивни. ИЧ спектрите на ненаситените въглеродороди се характеризират с ивиците, отговарящи на трептения на двойните и тройните връзки и свързаните с тях водородни атоми. Характеристичните интервали на ненаситените и ароматни въглеродороди частично се препокриват и това затруднява доказването на двойни връзки в присъствие на арилови групи.

1. Алкани

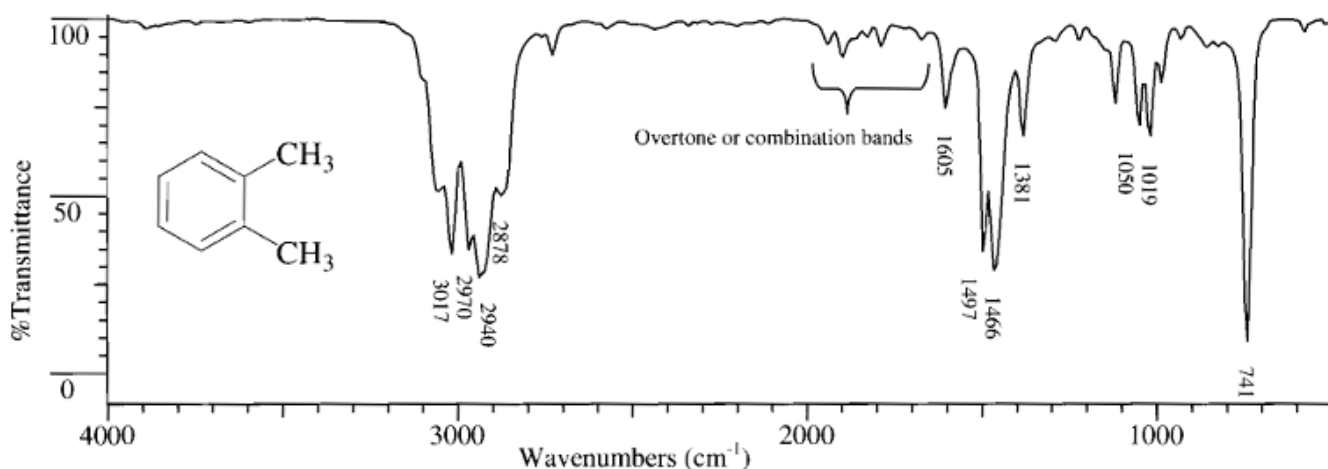
n-алкани

Нормалните алкани (с неразклонени въглеродородни вериги) се характеризират с три области на поглъщане: $\nu_{\text{C-H}} = 3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}} = 1470 - 1350 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 750 - 700 \text{ cm}^{-1}$. Тези интервали отговарят на валентни (ν), деформационни (δ) и деформационни извънравнинни (γ) трептения на $>\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ групи. На фиг. 3 е показан ИЧ-спектъра на додекана.



Фиг. 3. ИЧ-спектър на додекан

От фиг. 3 се вижда, че в областта на валентните трептения ($3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$) има четири ивици, по които се идентифицират $>\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ групите. Тези закономерности са валидни *n*-алканите и циклоалканите с ненапрегнати цикли. Аналогичен ефект се наблюдава при метиловите производни на ароматните въглеводороди (фиг. 4).

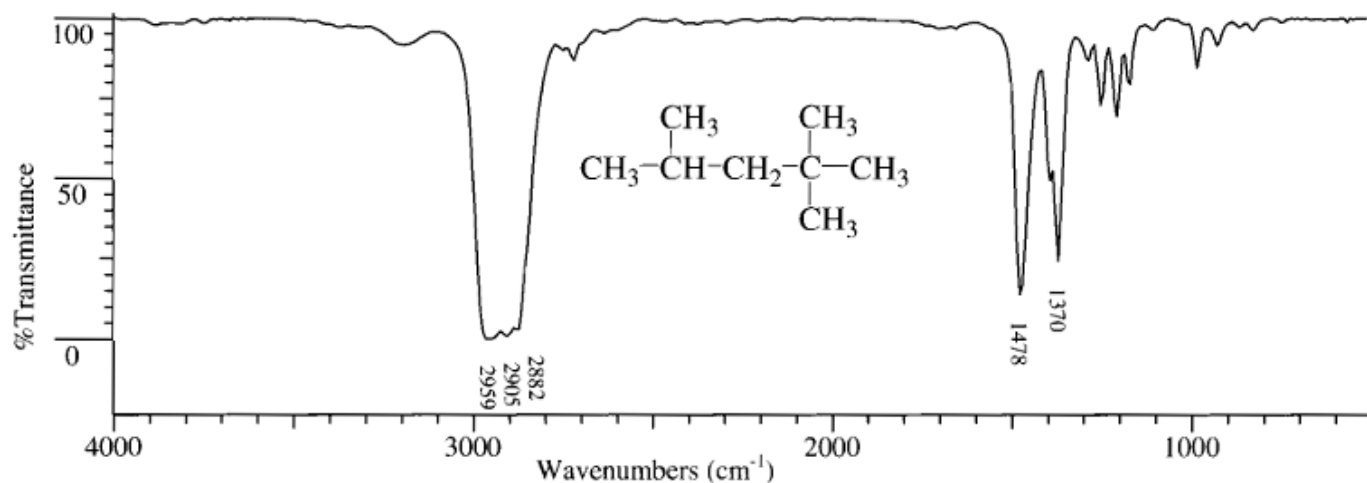


Фиг. 4. ИЧ-спектър на *o*-ксилен

Новите ивици се дължат на взаимодействието на валентните $-\text{CH}_3$ трептения с обертоновете и деформационните C-H трептения в областта $1470\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$. При тези усложнения тълкуването на ИЧ спектрите на сложни органични съединения в областта $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ се използва за общо доказване на алкилови групи. За идентифициране на метиловите ($-\text{CH}_3$) групи се използва ивицата при 1380 cm^{-1} , която отговаря на симетрично деформационно трептене.

Алкани с разклонена верига

Третичните и четвъртичните C -атоми не оказват влияние върху положението на $>\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ абсорбционните ивици. Те променят валентните C-C трептения между 1350 и 700 cm^{-1} . Това се използва за сравняване на нормални и разклонени въглеводороди по областта на дактилоскопичния отпечатък. На фиг. 5 е представен спектъра на 2,2-диметил-4-метилпентана (изооктан).

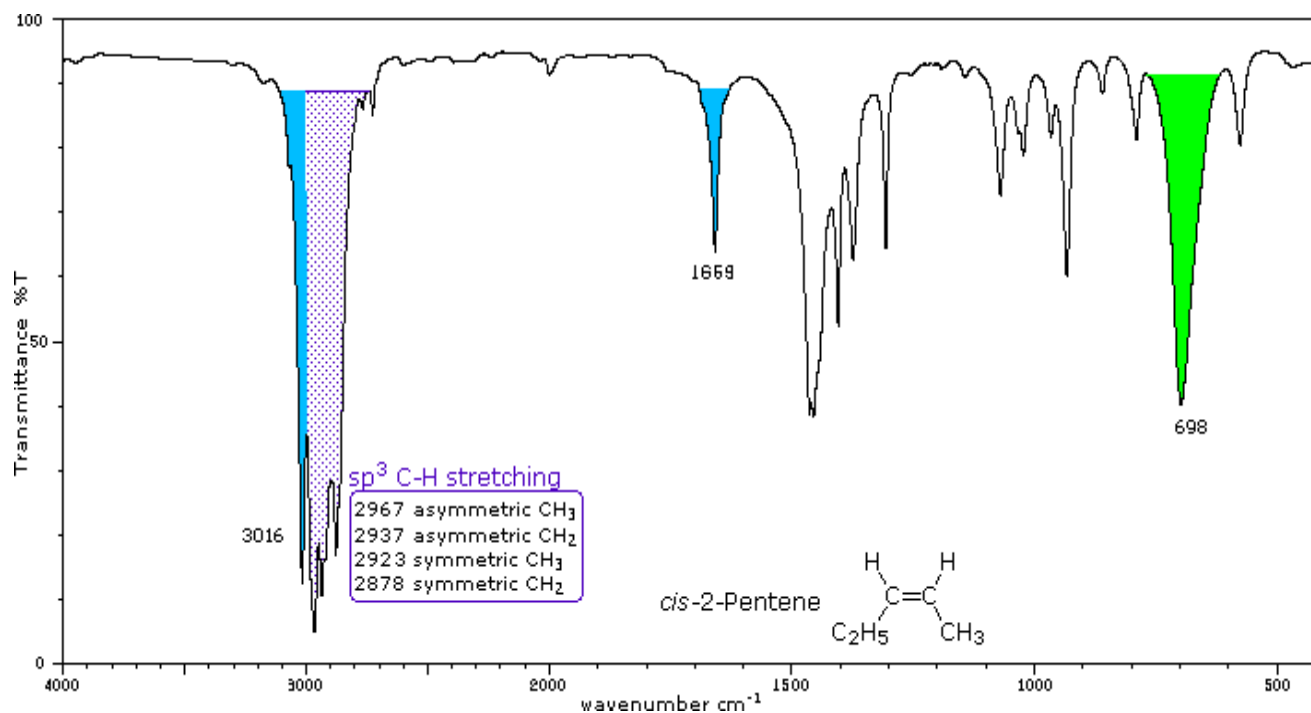


Фиг. 5. ИЧ спектър на изооктан.

ИЧ спектрите предоставят ограничена информация за строежа на въглеводородната верига. Изключение прави характеристичното разцепване на ивицата за симетрично деформационно —CH_3 трептене при геминално разположени метилови групи и по-специално при изопропиловата и tert.бутиловата група. Изопропиловата група притежава две приблизително равни по интензитета ивици при 1390 и 1370 cm^{-1} . Разцепването на абсорбционния максимум при tert.бутиловата група е силно изразено: двете ивици имат средна стойност 1390 и 1365 cm^{-1} , като нискочестотния максимум е около два пъти по-интензивен.

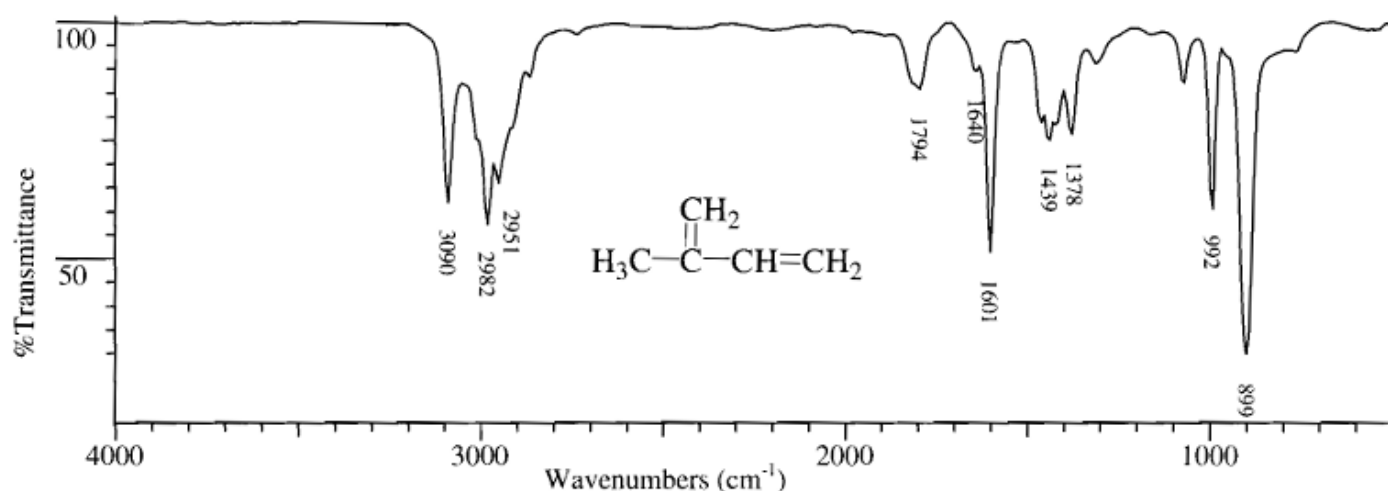
2. Алкени

Характеристичните ивици на алкените се идентифицират за валентните >C=C< трептения в интервала 1600-1660 cm^{-1} и за валентните и деформационни =C—H трептения в интервала 3005-3030 cm^{-1} . Тълкуването на спектрите се усложнява от променливия интензитет на $\text{v}_{\text{C=C}}$. Интензитета на ивицата зависи от положението на двойната връзка в молекулата. Общото правило гласи, че най-интензивен абсорбционен максимум се наблюдава при съединения с крайна >C=C< връзка. С преместване на двойната връзка към средата на веригата интензитета на ивицата намалява (фиг. 6).



Фиг. 6. ИЧ-спектър на цис-2-пентен.

Спрежението между двойните $>C=C<$ връзки води до понижение и разцепване на $\nu_{C=C}$. При удължаване на спрегнатата система отделните ивици се сливат в обща ивица при около 1600 cm^{-1} . Като критерий за спрежение се приема понижението на $\nu_{C=C}$ до $1620\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, като едновременно се повишава интензитета на ивицата (фиг. 7).



Фиг. 7. ИЧ-спектр на 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен).

3. Алкини

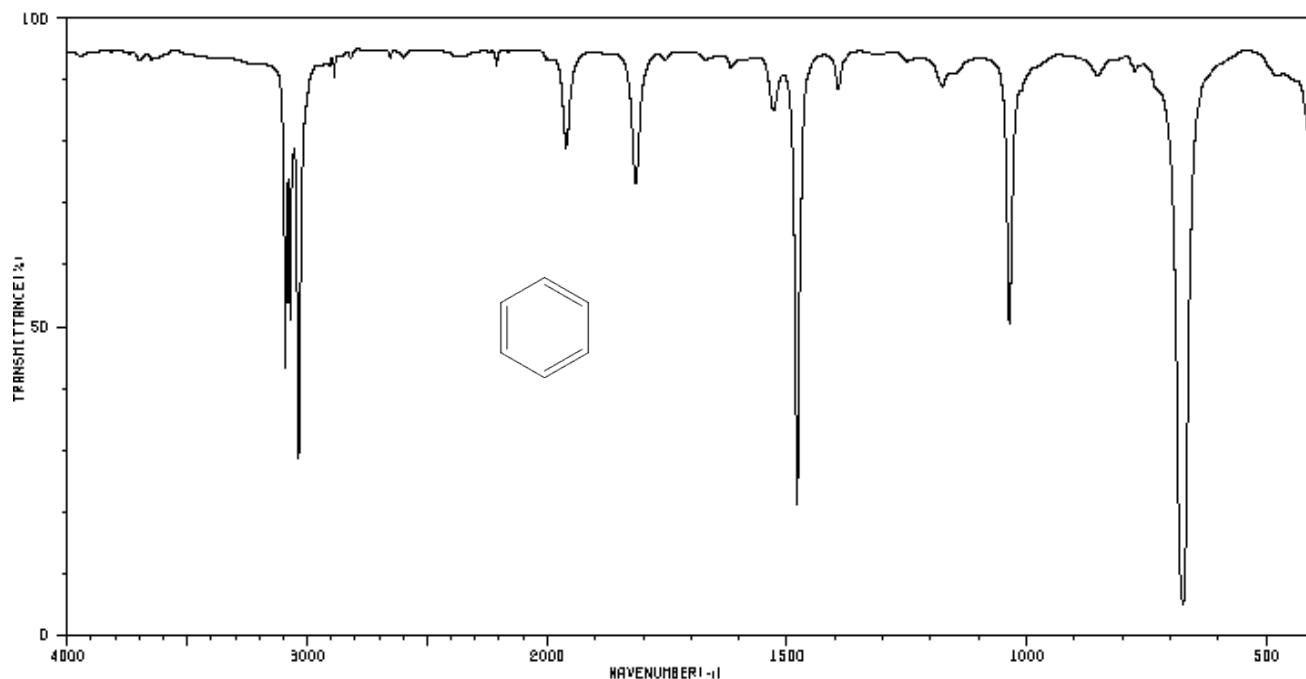
На валентното $-C\equiv C-$ трептене отговаря слаба по интензитет ивица между 2260 и 2100 cm^{-1} . При ацетилена, както и при повечето дизаместени алкени трептението е неактивно (поради симетрия на молекулата). Спрежението с други ненаситени системи понижава $\nu_{C=C}$, например винилацетиленът ($CH_2=CH-C\equiv CH$) поглъща при 2098 cm^{-1} . Ивицата за ν_{C-H} при монозаместените ацетилени е между 3330 и 3270 cm^{-1} . Трептенето е силно характеристично и не се влияе от природата на участващия в тройната връзка атом. Например $H-C\equiv N$, поглъща при 3312 cm^{-1} . Високият интензитет и малката ширина на ивицата улесняват идентифицирането ѝ в ИЧ спектъра на съединения, съдържащи $-OH$ и $-NH$ групи.

4. Арени (ароматни въглеводороди)

Арените се характеризират с четири области на поглъщане:

- 1) $3100 - 3000\text{ cm}^{-1}$, отговарящи за валентни $C-H$ арил трептения (ν_{Ar-H}).
- 2) $950 - 650\text{ cm}^{-1}$ – извънравнинни деформационни $C-H$ трептения (γ_{Ar-H}).
- 3) $1640 - 1450\text{ cm}^{-1}$ – скелетни трептения за ароматно ядро ($\nu_{Ar C=C}$).
- 4) $2000 - 1650\text{ cm}^{-1}$ – обертонове и съставни честоти на γ_{Ar-H} .

На фиг. 8 е представен ИЧ спектъра на бензен откъдето може да се направи извод, че някои от характеристичните интервали на арените и алкените се припокриват. Идентифицирането на ароматното ядро в присъствие на двойни връзки е възможно, тъй като алкените нямат ивици при 1500 cm^{-1} и между 2000 и 1650 cm^{-1} .



Фиг. 8. ИЧ-спектър на бензен.

Скелетни трептения на ароматното ядро ($1640 - 1450\text{ cm}^{-1}$)

В тази област бензеновото ядро се характеризира с три ивици на поглъщане около 1600 , 1500 и 1450 cm^{-1} . Точното положение на ивиците зависи от типа на заместителите и положението им в ядрото. При пара-заместените ядра, честотите са по високи и най-късовълновата може да се отмести до 1640 cm^{-1} . В много случаи ивицата при 1600 cm^{-1} е дублетна с втори абсорбционен максимум при 1580 cm^{-1} , които се регистрира при спрежение с бензеновото ядро.

Валентни C–H арил трептения ($3100 - 3000\text{ cm}^{-1}$)

В този интервал арените имат няколко ивици на поглъщане. При монозаместените производни се наблюдава характерен триплет с намаляващ интензитет на ивиците с по-висока честота.

Извън равнинни C–H арил трептения ($950 - 650\text{ cm}^{-1}$)

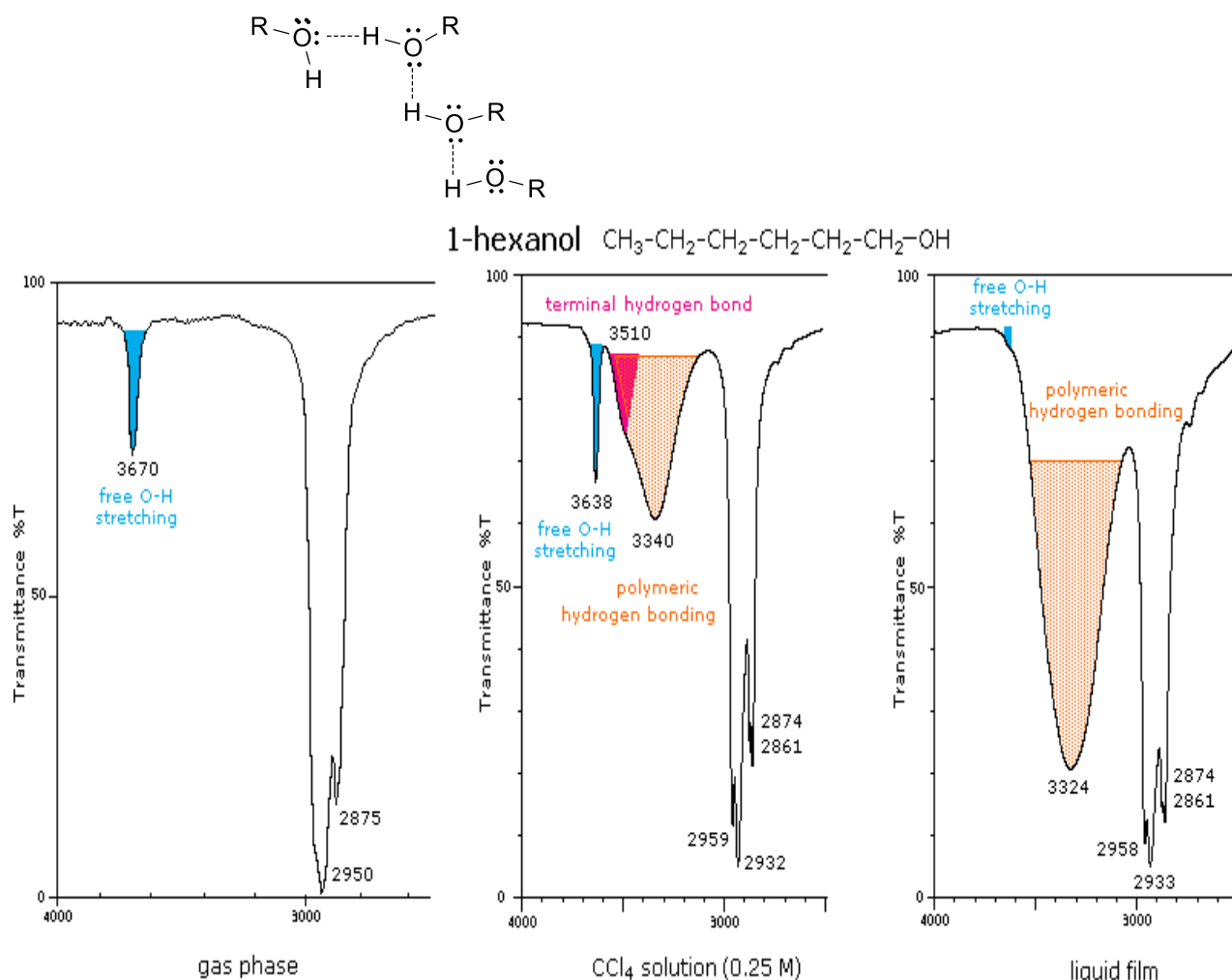
Положението на тези ивици се използва за доказване на типа на заместване в ароматното ядро.

5. Хидроксилни съединения

ИЧ спектрите на хидроксилните съединения се характеризират с ивицата за валентно –ОН трептене между 3635 и 3200 cm^{-1} . Широките граници на характеристичния интервал се дължат на силно изразената способност на хидроксилната група към образуване на водородни връзки. За структурният анализ интерес представляват също и валентните C–ОН трептения $1050 - 1250\text{ cm}^{-1}$. Те попадат в областта на дактилоскопичния отпечатък и са чувствителни към структурни промени.

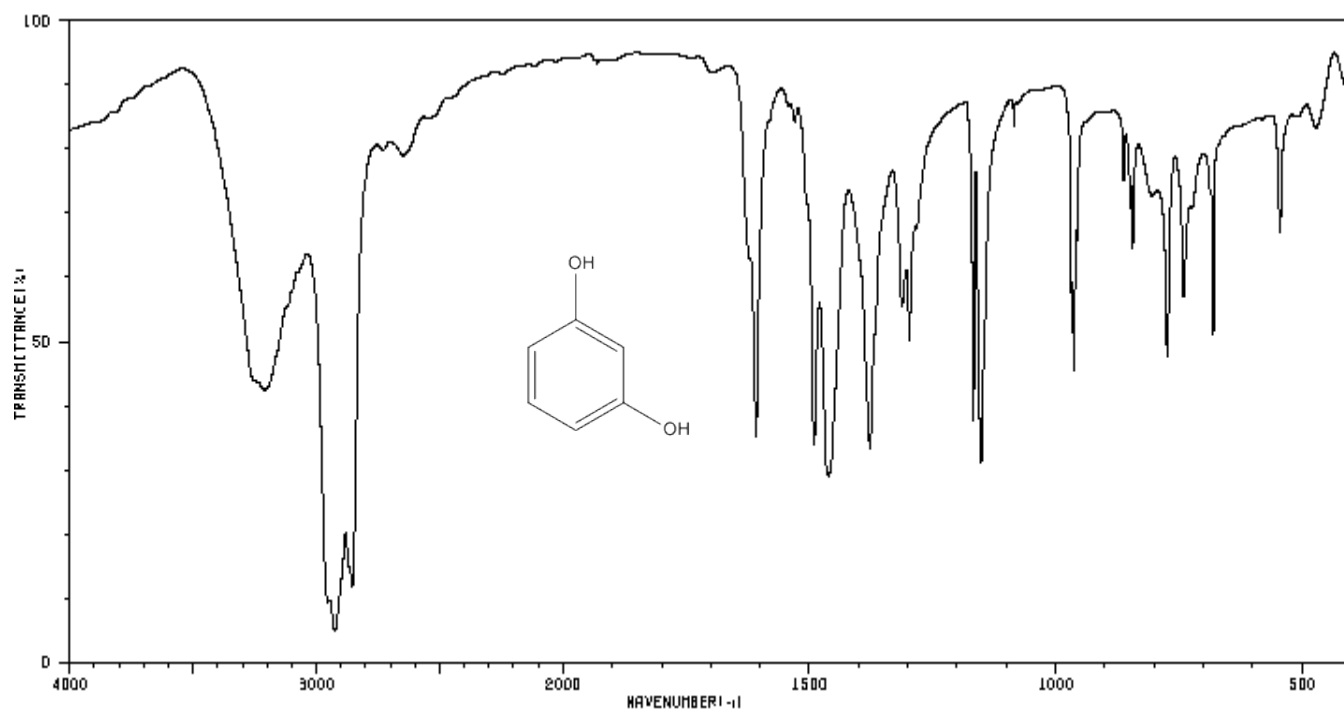
Валентни –ОН трептения

Неасоциираните –ОН групи поглъщат между 3635 и 3600 cm^{-1} . Идентифицирането на –ОН групата по съответната ивица е еднозначно, тъй като в ИЧ спектрите на органичните съединения единствено –ОН групата има честота на трептене над 3550 cm^{-1} . Извън тези граници остава –ОН валентното трептене при мономерите на карбоксилните киселини. Ивицата между 3635 и 3600 cm^{-1} се отнася за разредени разтвори на алкохоли (хидроксилни съединения) в неполярни разтворители. С нарастване на концентрацията на разтвора се наблюдават нови абсорбционни максимуми в областта $3500 - 3200\text{ cm}^{-1}$, които се дължат на водородни връзки. На фиг. 9 е представени ИЧ спектрите на 1-хексанола в различни състояния - газова фаза, разтвор на CCl_4 и тънък филм в областта $2000 - 4000\text{ cm}^{-1}$.

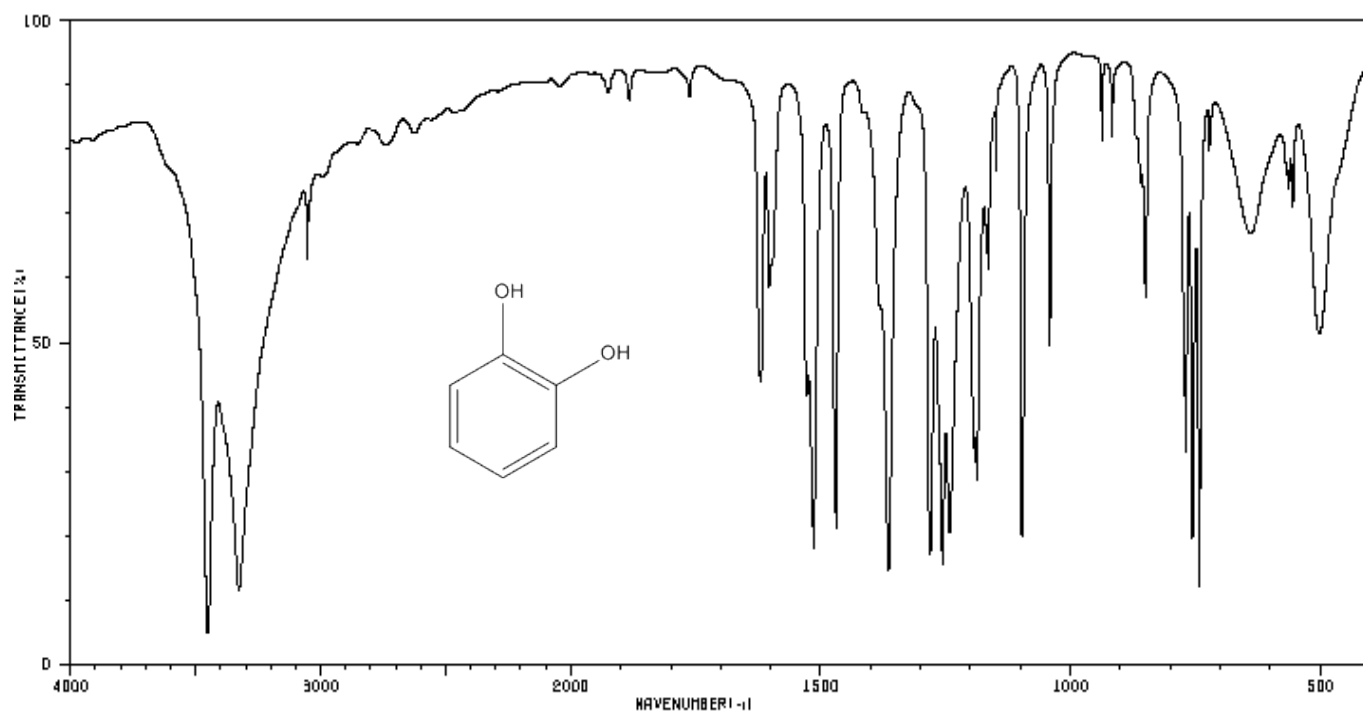


Фиг. 9. ИЧ спектри на хексанол в газова фаза, в разтвор на CCl_4 и тънък филм.

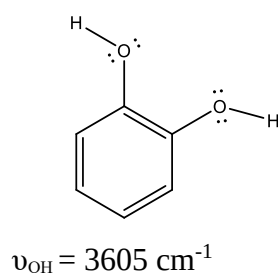
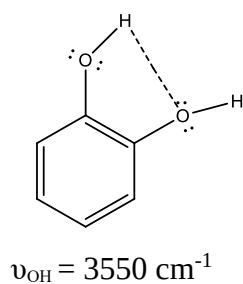
Наличието на втора ивица в областта на $-\text{OH}$ валентното трептене може да се дължи и на образуването на вътрешномолекулни водородни връзки. На фиг. 10 и 11 са дадени ИЧ спектрите на резорцин (m -хидроксифенол) и пирокатехин (o -хидроксифенол). При резорцина (фиг. 10) двете $-\text{OH}$ групи са разположени на разстояние, което не допуска образуването на вътрешномолекулна водородна връзка и ИЧ спектърът му съдържа една ивица при 3602 cm^{-1} . Пирокатехинът има две ивици между 3610 и 3550 cm^{-1} , отговарящи на свободна и асоциирана $-\text{OH}$ група поради вътрешно молекулна водородна връзка (фиг. 11).



Фиг. 10. ИЧ-спектър на резорцин



Фиг. 11. ИЧ-спектър на пирокатехин



Валентни C–OH трептения

На валентните C–OH трептения отговаря интензивна ивица в областта $1250 - 1050 \text{ cm}^{-1}$, която е нехарактеристична. Положението на ивицата се влияе от промени в структурата на молекулата.

6. Етери

Етерите се характеризират с антисиметрично валентно трептене на C–O–C връзката между 1300 и 800 cm^{-1} . За структурният анализ ивицата има важно значение в тази област, поради високия интензитет спрямо останалите скелетни трептения. За наличието на алкокси групи се съди по отместването на ивиците за $>\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ валентните трептения. При ненаситените етери с отворена верига абсорбционния максимум е между 1150 и 1050 cm^{-1} . Повишението на честотата при винилови и фенилови етери е в резултат от спрежението на ненаситената система със свободната двойка електрони от кислородния атом. При цикличните етери с намаляване големината на пръстена се понижава C–O–C валентната честота.

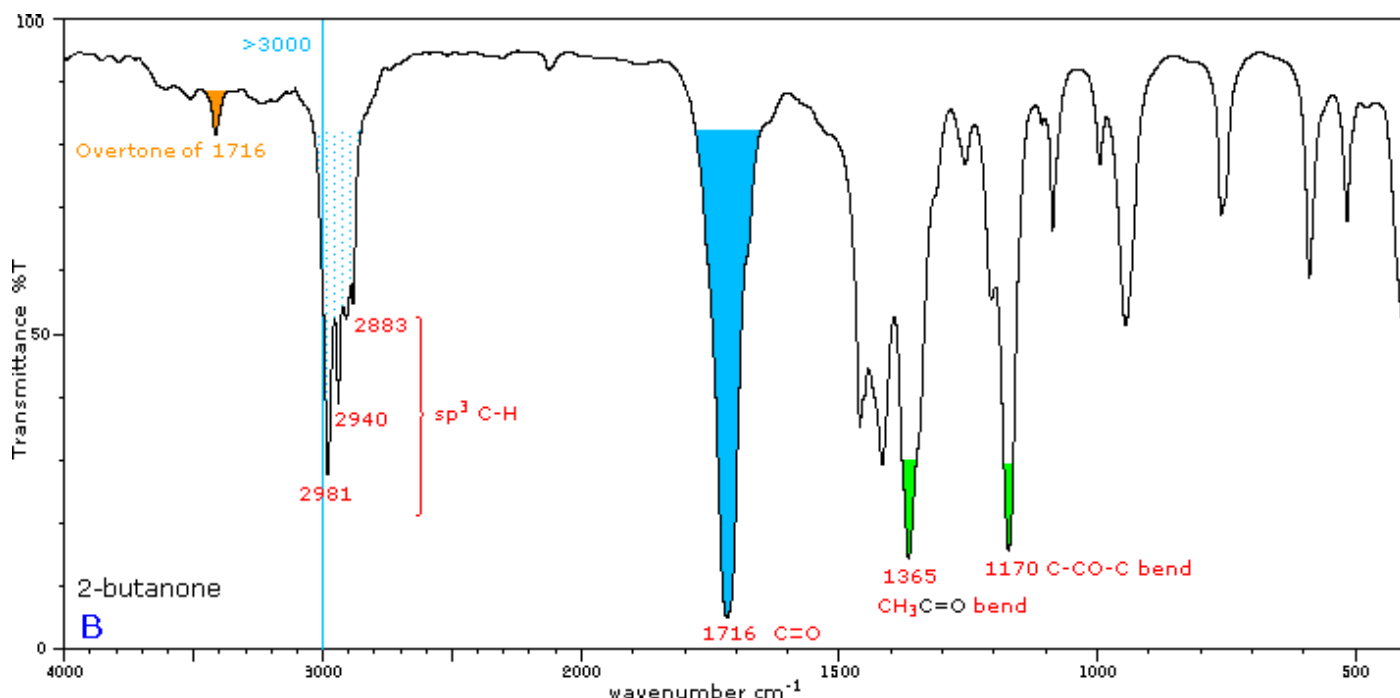
7. Карбонилни съединения

ИЧ спектрите на карбонилните съединения се характеризират с интензивна абсорбционна ивица за $>\text{C}=\text{O}$ валентно трептене между 1900 и 1600 cm^{-1} . В посочения интервал стойността на $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ зависи от редица между- и вътрешномолекулни взаимодействия: а) влияние на фазовото състояние и образуване на водородни връзки; б) ефект на заместителите в α -положение; в) циклично напрежение; г) взаимодействие на трептенията на свързаните карбонилни групи. В резултат на комплицираното действие на различните фактори води до частично припокриване на характеристичните интервали за отделните класове съединения. За разграничаване на ивиците се подхожда по два начина:

1. Определяне на интензитета на ивицата за $>\text{C}=\text{O}$ валентното трептене.
2. Идентифициране на допълнителни характеристични ивици, принадлежащи на заместителите при карбонилната група (алдехиди, карбоксилни киселини, естери, амиди).

Кетони

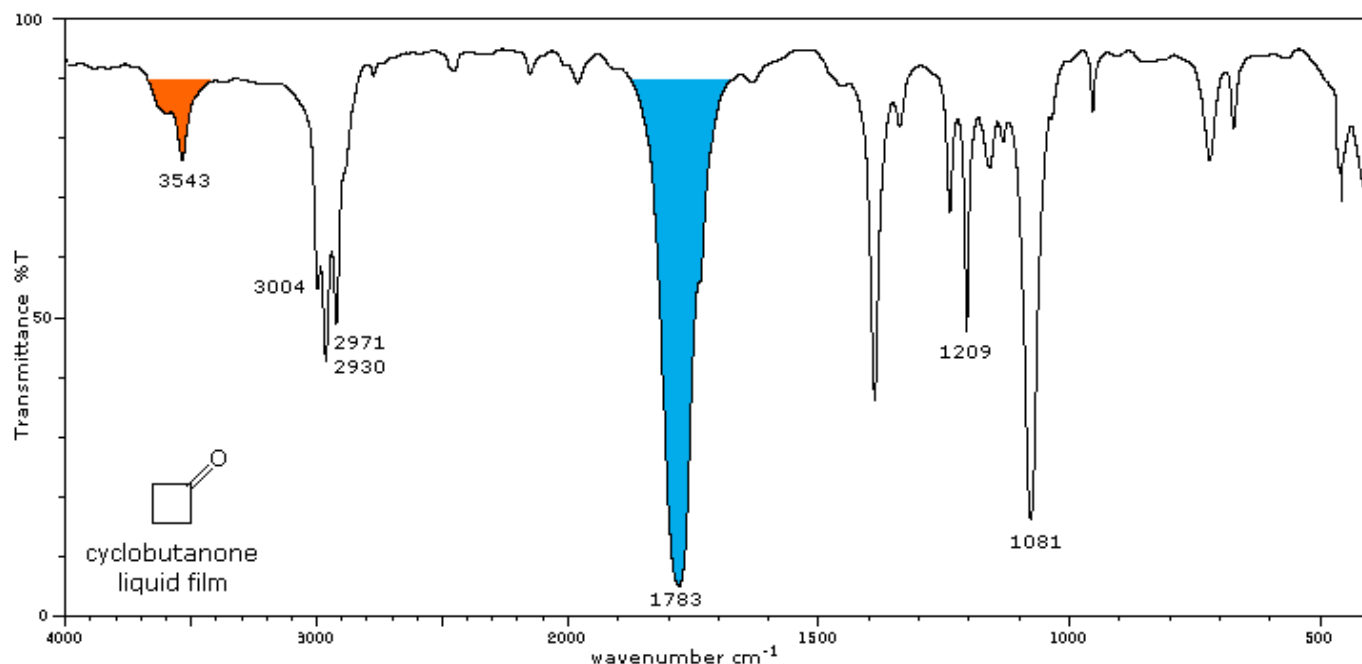
Ивицата за $>\text{C}=\text{O}$ валентно трептене при наситените кетони е интензивна. Положението на абсорбционния максимум зависи от фазовото състояние на пробата. При течности абсорбционния максимум е при 1730 cm^{-1} . За разтвори в неполярни разтворители ивицата е отместена между 1720 и 1705 cm^{-1} (фиг. 12).



Фиг. 12. ИЧ-спектър на 2-бутанон.

Въвеждането на халоген при α -въглеродния атом повишава честотата на карбонилната група с 20 cm^{-1} , което се обяснява с дипол-диполно взаимодействие. Стойността на $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ при цикличните кетони зависи от големината на пръстена. В разтвор на CCl_4 циклохексанонът поглъща при 1725 cm^{-1} . При макроциклични системи, където напрегнатата конформация на пръстена се стабилизира, честотата на

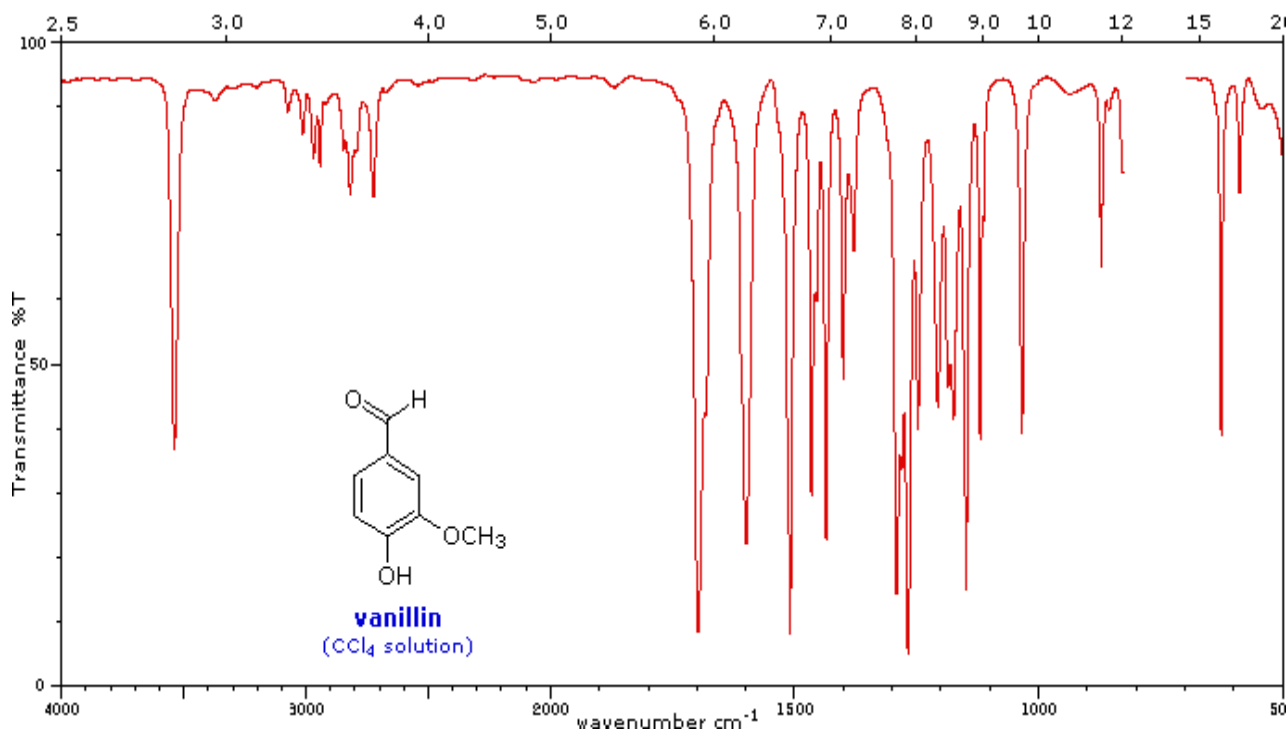
$\nu_{\text{C=O}}$ се понижава до 1695 cm^{-1} . Цикличното напрежение увеличава $\nu_{\text{C=O}}$ при циклобутанона 1783 cm^{-1} и на фиг 13 е представен неговия спектър.



Фиг. 13. ИЧ-спектър на циклобутанон.

Алдехиди

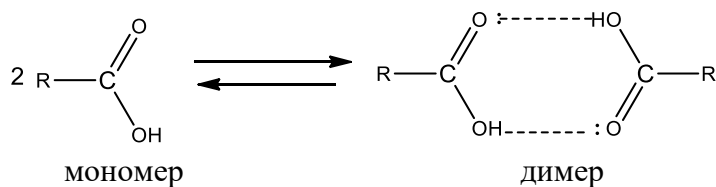
Алдехидната група се идентифицира от $>\text{C=O}$ абсорбционния максимум в интервала $1735\text{--}1675\text{ cm}^{-1}$ и характеристичните ивици за валентно трептене на свързания към карбонилната група водороден атом —CHO $2850\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$. Ефектите на отместване на честотите за $>\text{C=O}$ валентното трептене са аналогични на тези при кетоните. Валентните трептения за алдехидна C—H връзка имат две характеристични ивици на поглъщане при $2850\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ и $2720\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (фиг. 14).



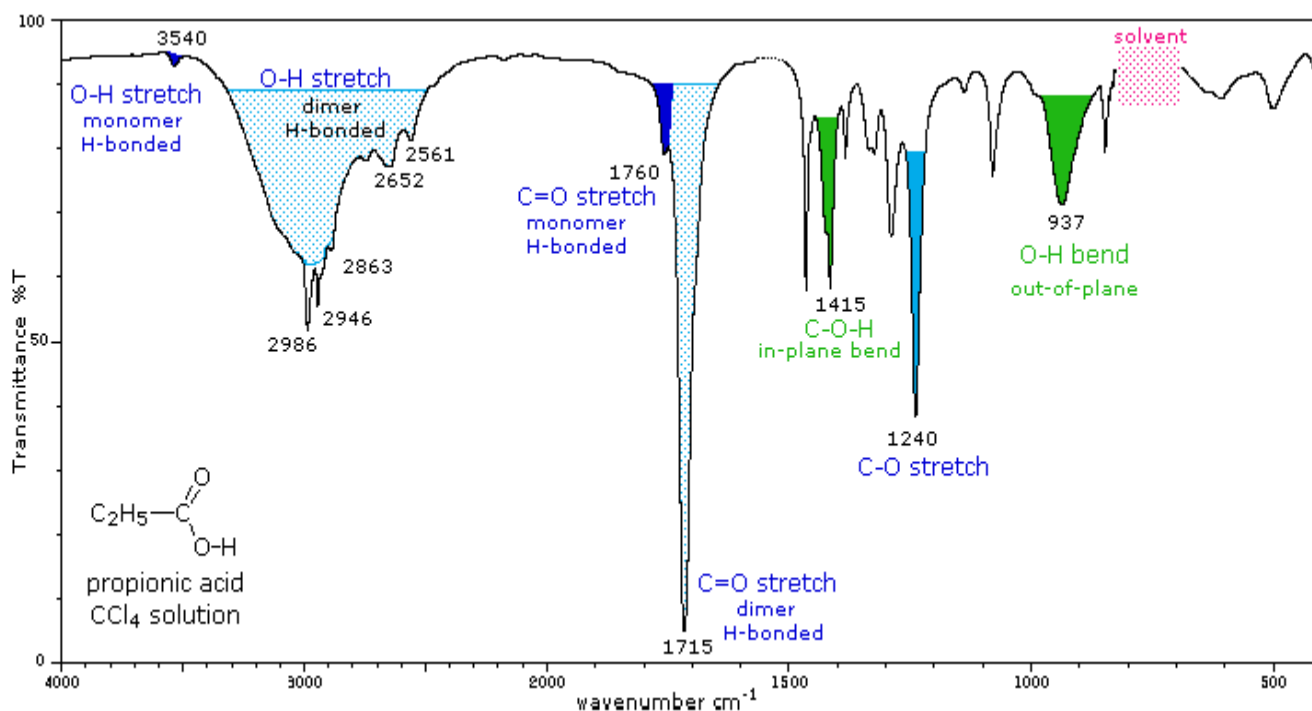
Фиг. 14. ИЧ-спектър на ванилин.

8. Карбоксилни киселини

В карбоксилните киселини съществува силно изразена асоциация от типа:



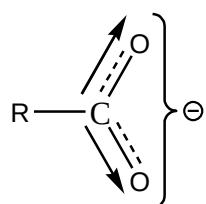
Образуваният цикличен димер е много стабилен и асоциираните молекули преобладават дори в разредени разтвори на неполярни разтворители. Силната $\text{--OH} \cdots \text{O}=\text{C}<$ водородна връзка изменя по специфичен начин положението и формата на ивицата за ν_{OH} . Това означава, че ν_{OH} - димер може да се използва за доказване на карбоксилна група. Това улеснява идентифицирането на киселини, защото ивицата за $>\text{C}=\text{O}$ се намира в интервал, където поглъщат кетоните, алдеhidите и амидите. Валентното $>\text{C}=\text{O}$ трептене на карбоксилната група е свързано с ивицата при $1720 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ отговаряща за димер. При наличието на мономерна форма се наблюдава втори абсорбционен максимум между 1760 и 1735 cm^{-1} , който много често се наслаждава като рамо (инфлексна точка) върху високочестотния контур на $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ за димер (фиг. 15).



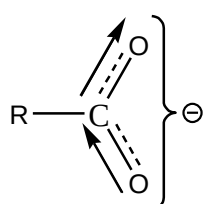
Фиг. 15. ИЧ-спектр на пропионова киселина

Характеристичната --OH ивица при карбоксилните киселини е свързана с валентното трептене на димерната --OH група и се наблюдава широка мултиплетна ивица между 3200 и 2500 cm^{-1} . Подобен ход на спектралната крива имат и кватерните съединения на азота. При тях обаче отсъства абсорбционния максимум за карбонилна група.

Образуването на карбоксилатен анион при солите на карбоксилните киселини с метали е свързано с отсъствието на ивицата при 1720 и 1700 cm^{-1} . Появяват се две нови ивици, които отговарят за антисиметричното $1610 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ и симетрично $1400 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ валентно трептене за йонизирана карбоксилна група (карбоксилатен анион).



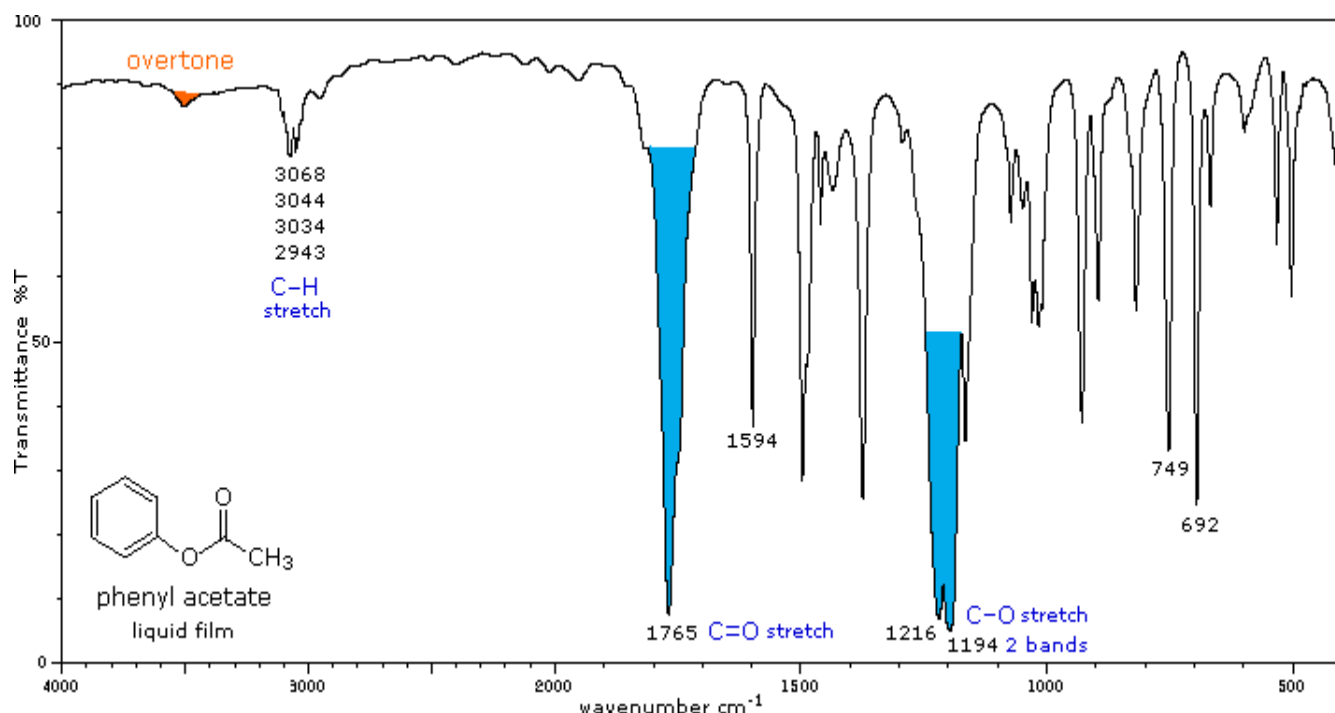
симетрично
валентно трептене



антисиметрично
валентно трептене

9. Естери

ИЧ- спектрите на естерите се характеризират с интензивни ивици за $>C=O$ и $-C-O$ валентни трептения. Стойността на валентните трептения за $>C=O$ при ненаситените естери е $1740-1735\text{ cm}^{-1}$. Ефектът на спрежение на карбонилната група с двойна връзка или ароматно ядро е по-слабо изразен, отколкото при алдехидите и кетоните. При виниловите и фениловите естери се наблюдава повишение на честотата до 1775 cm^{-1} . На фиг. 16 е представен спектъра на фенилацетата.



Фиг. 16. ИЧ спектър на фенилацетат.

Ивицата за $C-O$ валентните трептения се появява в интервала $1300-1000\text{ cm}^{-1}$. Абсорбционния максимум е често пъти по-интензивен от ивицата за $>C=O$ валентното трептене. $C-O$ честотата е чувствителна към структурни промени и се използва в структурния анализ.

10. Киселинни халогениди

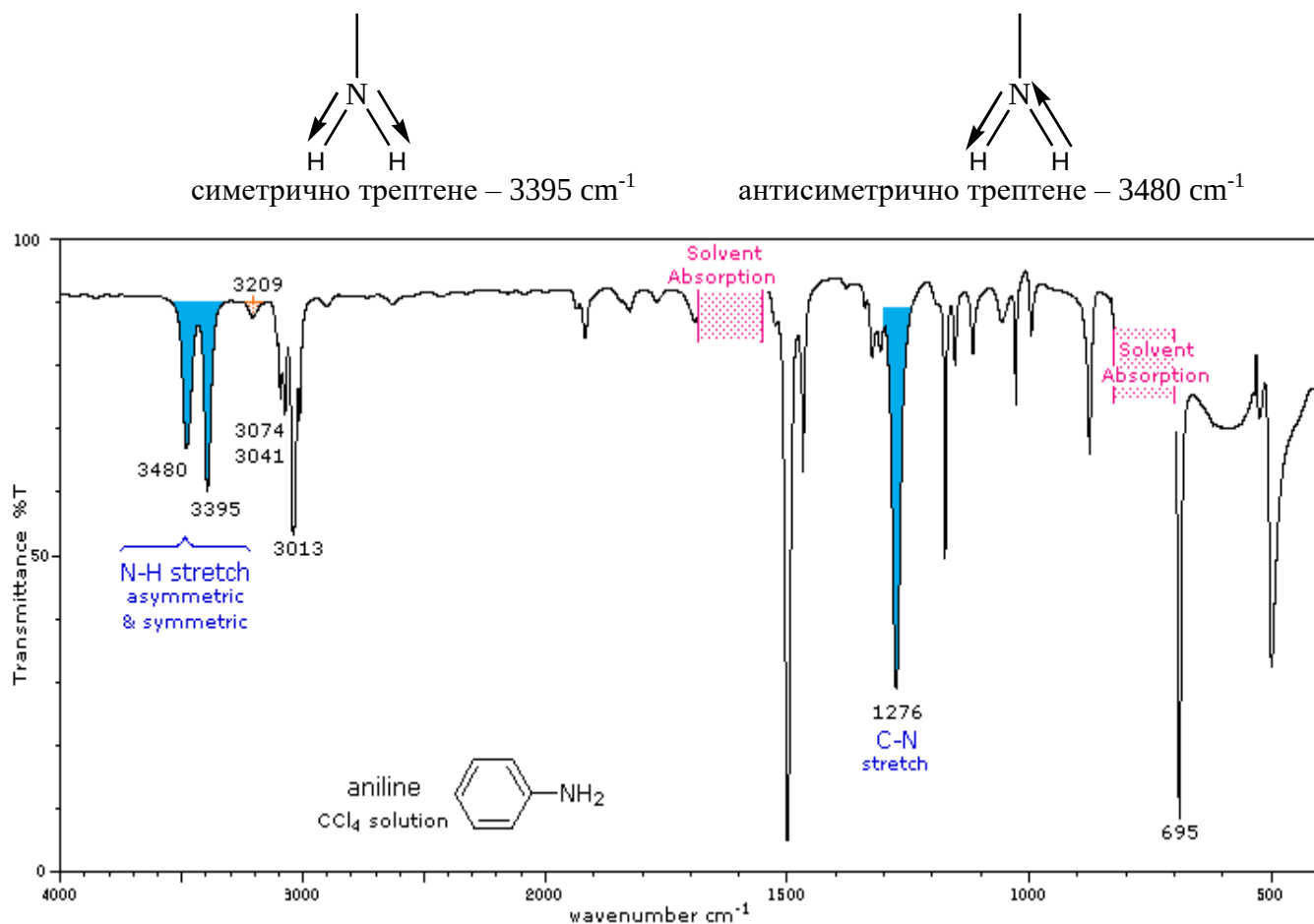
Електроотрицателното действие на халогенния атом повишава честотата на $>C=O$ валентното трептене при киселинните халогениди над 1800 cm^{-1} . При спрежение на карбонилната група се наблюдава очаквания ефект на понижение: бензоилхлоридът се характеризира с ивица при 1773 cm^{-1} .

11. Органични съединения на азота

Характеристичните ивици в ИЧ- спектрите на азотсъдържащите съединения отговарят за трептения на $NH-$, NH_4^+ , $>C=N-$, $-C\equiv N$ и $N=O$ връзките. Допълнителни данни за амидите ($-CO-NH_2$, $-CONHR$, $-CONR_2$) се получават от ивицата за $>C=O$ валентно трептене между $1780 - 1630\text{ cm}^{-1}$. $>C-N$ валентното трептене е нехарактеристично и попада в областта на дактилоскопичния отпечатък $1400-1050\text{ cm}^{-1}$. При доказване на вторични амиди в някои случаи се използва т.нар. амид III- ивица между 1380 и 1200 cm^{-1} , която отговаря за смесено трептене на цялата $O=C-NH$ група.

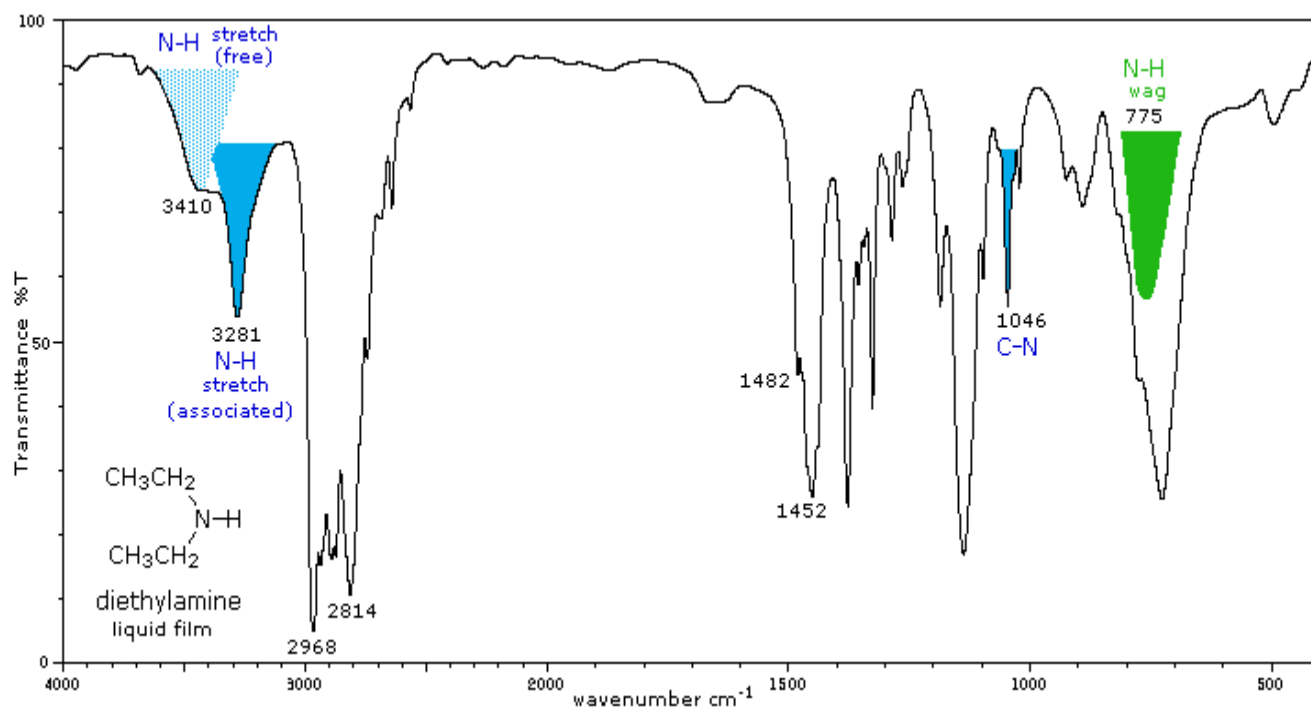
NH – валентни трептения

Първичните амини и амиди се характеризират с две ивици на поглъщане, отговарящи на симетрично ($\nu^s NH_2 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$) и антисиметрично ($\nu^{as} NH_2 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$) валентно трептене (фиг. 17).



Фиг. 17. ИЧ-спектр на анилин.

Вторичните амини и амиди притежават една ивица между 3500 и 3400 cm^{-1} , както е показано в спектра на диетиламина от фиг. 18.



Фиг. 18. ИЧ-спектр на диетиламин.

NH- валентните ивици при ароматните амини са нискоинтензивни, което в някои случаи затруднява идентифицирането им. При ароматните амини се наблюдава повишение на ν_{NH} в горепосочените интервали, поради нарастване на sp^2 - хибридно състояние на азота (виж фиг. 17).

Образуването на водородни връзки при NH- съдържащите съединения води до следните усложнения при тълкуването на ИЧ-спектрите:

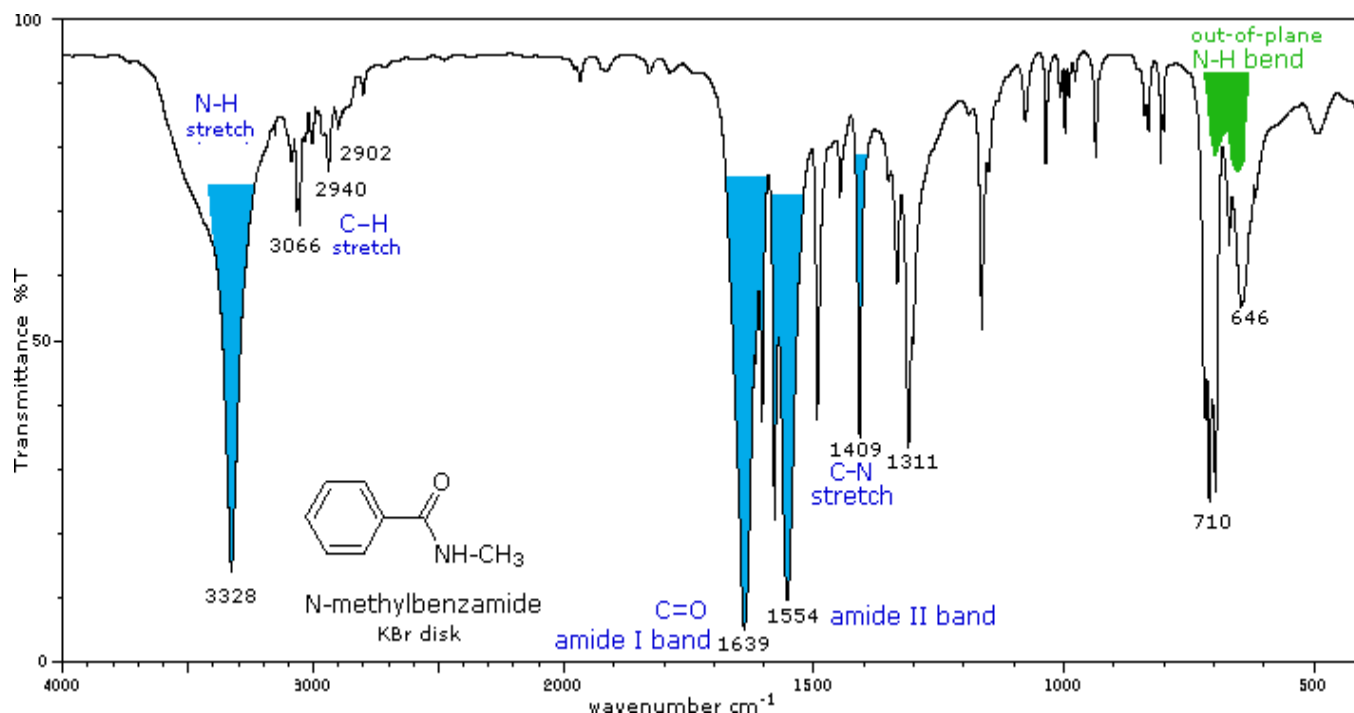
1. Не винаги е възможно разграничаването на –NH и –OH съдържащите съединения при изследване на проби в твърдо или течено състояние. За разредени разтвори доказването на –OH групата е еднозначно при ивицата $3635 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, тъй като при толкова високи честоти амините и амидите не поглъщат. С образуването на асоциати характеристичните интервали и в двата случая се препокриват в областта $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$.

2. Затруднява се разграничаването на $-\text{NH}_2$ от $-\text{NHR}$ в кондензирано състояние. Първичните и вторичните аминок групи могат да притежават две или повече ивици при 3500 и 3100 cm^{-1} .

Характеристични честоти на амини и амиди в областта $1750 - 1500 \text{ cm}^{-1}$

Деформационни NH трептения при амини. В интервала $1640 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ първичните амини притежават ивица отговаряща на ножично трептене на $-\text{NH}_2$ групата. Както всички деформационни трептения, абсорбционния максимум се отмества към високите честоти при образуването на междумолекулни и вътрешномолекулни водородни връзки. В твърдо състояние ивицата се намира между $1640 - 1610 \text{ cm}^{-1}$. Това затруднява доказването ѝ при ароматните амини, тъй като в същия интервал се намират скелетните трептения на ароматното ядро. При вторичните амини за –NH деформационното трептене отговаря слаба по интензитет ивица при $1580 - 1510 \text{ cm}^{-1}$, която има ограничено приложение за структурния анализ. Третичните амини нямат NH деформационни ивици.

Амид-I и Амид-II ивици. В ИЧ – спектрите на първичните ациклични амиди се наблюдават две ивици в областта $1720 - 1530 \text{ cm}^{-1}$. В литературата те се означават като амид-I и амид-II. Първата е свързана с $>\text{C}=\text{O}$ валентното трептене на амидната група. Амид-II ивицата отговаря на сложно деформационно трептене на –NH и разтягане и свиване на $\text{C}-\text{N}$ (валентно трептене), т.е. тя е комбинация между двете трептения. На фиг. 19 е представен ИЧ спектъра на N-метилбензиламид.



Фиг. 19. ИЧ спектъра на N-метилбензиламид.

Амид-II ивицата не съществува в ИЧ-спектрите на N,N-дизаместените амиди. Амид-I ивицата при първичните амиди се идентифицира между 1720 и 1685 cm^{-1} за разредени разтвори в неполярни разтворители. С нарастване на концентрацията, честотата се понижава до $1680 - 1670 \text{ cm}^{-1}$, а в твърдо състояние до 1650 cm^{-1} . Амид-II ивицата в спектрите на първичните амиди е по-

нискоинтензивна, и е разположена в интервала $1640\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$. В разредени разтвори $\delta_{\text{NH}_2} = 1590\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ и с повишаване на концентрацията се появява нова ивица при 1610 cm^{-1} поради образуването на $>\text{C}=\text{O}\cdots\text{NH}$ междумолекулни водородни връзки. В твърдо състояние честотата достига до $1640\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$.

Имиди

При имидите съществува взаимодействие на трептенията на карбонилните групи, в резултат на което в ИЧ- спектъра се наблюдават две ивици при $1790\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ и $1710\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$. При 5- членните циклични имиди, положението на абсорбционните ивици се влияе допълнително от циклично напрежение.

Кватернерни съединения на азота

В ИЧ- спектрите на солите на амините не се наблюдават характерните за ν_{NH} ивици между $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Валентните трептения на $\text{R-N}^+\text{H}_3^-$ групата обуславят широка интензивна ивица при 3000 cm^{-1} , която се припокрива с абсорбционните ивици на метиловите и метиленовите групи между 3000 и 2800 cm^{-1} .

$\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{N}}^+}$ и $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{N}}^+}\text{H}$ ивиците за вторичните и третични амини са отместени към $2700\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$. В повечето случаи и при трите типа съединения се регистрира допълнително разцепване на абсорбционните ивици поради взаимодействия с обертоновете на трептения от нискочестотната област на ИЧ- спектъра. Поради тази причина общата характеристика на N^+H съдържащите съединения се приема съществуването на сложна мултиплетна ивица между $3100\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$, която носи общото наименование “амониева ивица”.

Нитрили

Стойността на $\text{C}\equiv\text{N}$ валентното трептене при наситените моно- и динитрили е $2265\text{--}2240\text{ cm}^{-1}$. Спрежението на цианогрупата понижава $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: акрилонитрилът ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$) поглъща при 2220 cm^{-1} , бензонитрилът при 2230 cm^{-1} . Интензитета на ивицата се влияе от заместителите в α - положение спрямо нитрилната група и нараства чувствително при спрегнати съединения.

В областта $2280\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ се намира антисиметричното валентно трептене на $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ групата от изоцианатите. Разграничаването им от нитрилите не представлява трудност, тъй като интензитетът на $\nu_{-\text{N}=\text{C}=\text{O}}$ ивицата е средно с два порядъка по-висок.

$\text{N}=\text{O}$ валентни трептения

Нитрогрупата $-\text{NO}_2$ се обуславя от две интензивни ивици, отговарящи на симетрично и антисиметрично валентно трептене при 1550 и 1510 cm^{-1} . Положението на абсорбционните максимуми се определя от природата на присъединения към $-\text{NO}_2$ групата атом, което позволява да се идентифицират нитросъединения $\text{C}-\text{NO}_2$, ковалентни нитрати $\text{O}-\text{NO}_2$ и нитрамини $\text{N}-\text{NO}_2$.

Спектроскопия в Ядрено-Магнитния Резонанс (ЯМР спектроскопия, NMR Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

Магнитен спектрален метод за изследване структурата на органичните съединения. Прилага се съвместно с инфрачервената спектроскопия и масспектрометрията, като дава по-богата информация от тях. През последните десетилетия ЯМР-спектроскопията се разви бързо, като мощен метод за определяне на структурата на органичните съединения. От всички спектрални методи за анализ ЯМР дава пълна информация за конфигурацията и вида на въглеродородния скелет в молекулите на органичните съединения, при това пробата не претърпява деструктивни промени както при масспектрометрията.

Принцип на ЯМР

Изследва взаимодействието на ядрата на някои атоми поставени във външно магнитно поле, облъчени с нискоенергетично радиочестотно лъчение (ν , ω , λ). Тези ядра трябва да имат магнитни свойства. Ядрата на някои изотопи на елементи се характеризират с т. нар. спиново квантово число I . Едни ядра притежават цялочислена стойност на $I = 1, 2, 3 \dots$ т.н, други имат спин, който не е цяло число $I = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$ т.н, а трети нямат спин $I = 0$, такива като ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S , и др. Да разгледаме следните примери:

1. Ядра на атоми с нечетно масово число

A_m – масово число (сума от броя p^+ и броя n^0)

$^1\text{H}^{(1+0)}$, $^{13}\text{C}^{(6+7)}$, $^{19}\text{F}^{(9+10)}$ и $^{31}\text{P}^{(15+16)}$ имат $I = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$ т.н

Характерно за тези ядра е, че имат сферично разпределение на заряда в ядрата и притежават нецялочислена стойност на спина.

2. Ядра на атоми с нечетен атомен номер и четно масово число.

$^2\text{H}^{(1+1)}$, $^{14}\text{N}^{(7+7)}$ имат $I = 1, 2, 3 \dots$ т.н.

Ядрата на тези атоми се характеризират с цялочислена стойност на спина.

3. Ядра на атоми с четен атомен номер и четно масово число нямат магнитни свойства, т.е. не притежават спин.

$^{12}\text{C}^{(6+6)}$, $^{16}\text{O}^{(8+8)}$, $^{32}\text{S}^{(16+16)}$ имат $I = 0$.

За структурни изследвания на органичните съединения се използват:

1. ^1H -ЯМР (протонен ЯМР): основава се на магнитните свойства на ядрата (протоните) на Н-атоми свързани в молекулата;
2. ^{13}C -ЯМР: основава се на магнитните свойства на ядрата на ^{13}C .

^1H -ЯМР спектроскопия

Това е магнитен спектрален метод, който дава характеристика за въглеродородния скелет (C-H) на молекулата изследвайки магнитните свойства на Н ядра (^{12}C и ^{16}O нямат магнитни свойства). Н-ядро е сфера, въртяща се около оста си в резултат на което се създава магнитен дипол, който се характеризира с магнитен момент μ .



Н-ядро

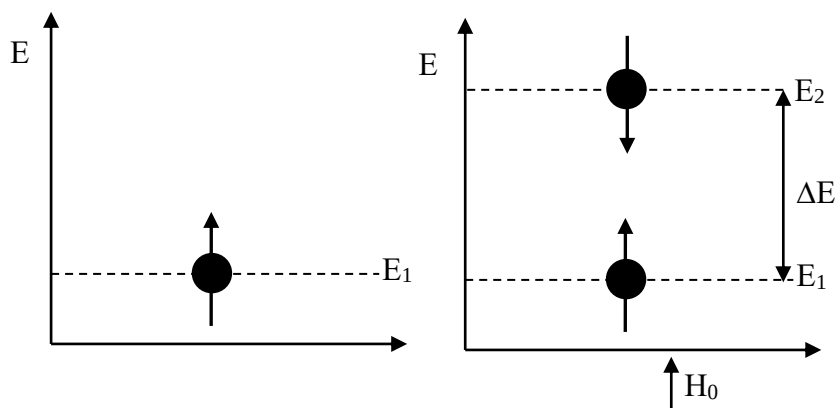
Магнитният момент (спина) се квантува. Броя на ориентациите на спина или броя енергетични нива E във външно магнитно поле се определя по формулата:

$$2I + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$$

или

боя ориентации които може да заеме спина са 2: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ или $\pm\frac{1}{2}$

Когато се приложи външно магнитно поле H_0 с определена нискочестотна радиовълнова енергия, спинът (магнитния момент) на ядрото се обръща обратно на посоката на H_0 при което се поглъща енергия и явлението се нарича Ядрено-Магнитен Резонанс. На фиг. 1 е представен схематично енергетичния преход на резонанса в Н-ядро.



Фиг. 1. Схематично представяне на енергетичния преход за обръщане на спина (магнитния момент) на Н-ядро в условията на външно магнитно поле.

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0$$

Където,

γ - жиромагнитно отношение и е const. характерна за даден тип ядра.

ΔE - енергията необходима за пренасочване на спина (Е-преход) и може да се достави от нискоенергетично радиочестотно лъчение с честота ν , приложено перпендикулярно на външното магнитно поле H_0 .

H_0 - външно магнитно поле.

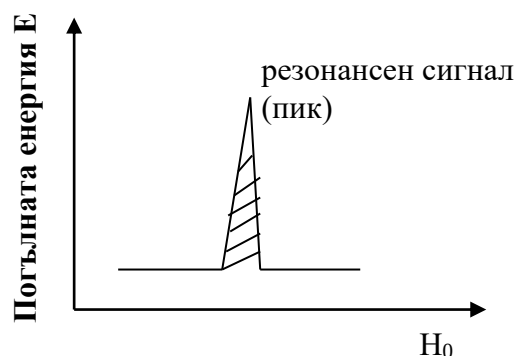
Тогава,

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0 \text{ Основно уравнение в ЯМР}$$

За даден тип ядра със жиромагнитно отношение γ , честотата ν на лъчението необходима за енергетичен преход (Е-преход или резонансна честота) е пропорционална на интензитета на магнитното поле H_0 .

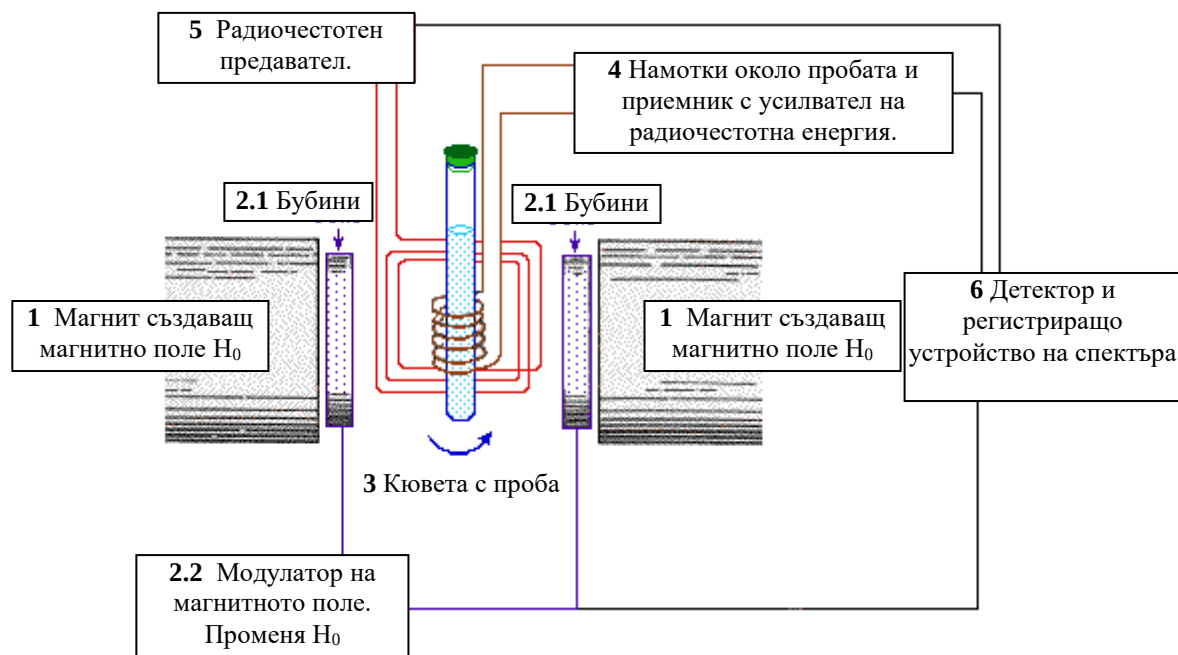
Условия за реализиране на ЯМР спектри:

1. При $H_0 = \text{const.}$ се мени ν ;
2. При $\nu = \text{const.}$ (работна честота на апарата) 60, 80, 100, 500 MHz се мени H_0 .



Фиг. 2. Регистриране на резонансен сигнал пик, като функция на погълнатата резонансна енергия от външното магнитно поле.

ЯМР-апаратите регистрират поглъщане на енергия по формата на резонансен сигнал (пик). На фиг. 3 е представена принципна схема на работа на ЯМР-апарат.



Фиг. 3. Схема на работа на ЯМР-апарат.

1. Еквивалентно и нееквивалентно свързани H.

В молекулите на органичните съединения различаваме еквивалентно и нееквивалентно свързани протони (H-атоми). Еквивалентните протони имат еднакво електронно обкръжение, а нееквивалентните различно електронно обкръжение.

Примери:

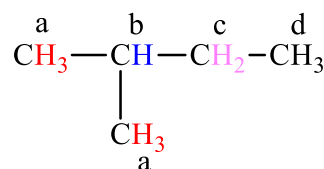
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 6 еквивалентно свързани H, т.е. H от едната $-\text{CH}_3$ група са еднакви със съседната $-\text{CH}_3$ група.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ Имаме 2 вида различни H - **Ha** и **Hb**:

"a" "b" **5 еквивалентно свързани Ha** към бензеновото ядро. Те имат еднакво електронно обкръжение от π и σ електроните на C атоми в бензеновото ядро.

Толуен **3 еквивалентно свързани протони Hb** към $-\text{CH}_3$ групата.

5-те Ha и **3-те Hb** са нееквивалентни (различни), поради различно електронно обкръжение в молекулата.



2-метилбутан

Имаме 4 вида различни H - **Ha**, **Hb**, **Hc** и **Hd**

6 еквивалентно свързани Ha към двете $-\text{CH}_3$ групи. Те са с еднакво електронно обкръжение защото са свързани към една и съща CH група.

1 еквивалентно свързан Hb към CH група. Той е съседен на двете $-\text{CH}_3$ групи и на една $>\text{CH}_2$ група и има различно електронно обкръжение.

2 еквивалентно свързани Hc към $>\text{CH}_2$ група. Те са съседни на една CH група и една $-\text{CH}_3$ група и имат различно електронно обкръжение.

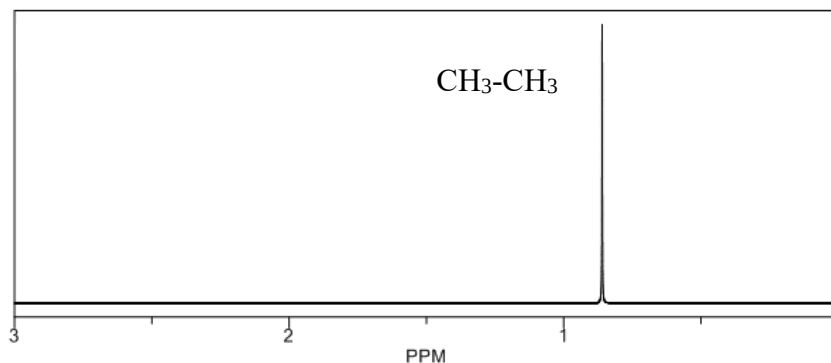
3 еквивалентно свързани Hd към $-\text{CH}_3$ група. Те са съседни на $>\text{CH}_2$ група и имат различно електронно обкръжение.

6-те Ha, **1 Hb**, **2-та Hc** и **3-те Hd** са нееквивалентни (различни), поради различно електронно обкръжение в молекулата.

2. Спин-спиново взаимодействие (ССВ)

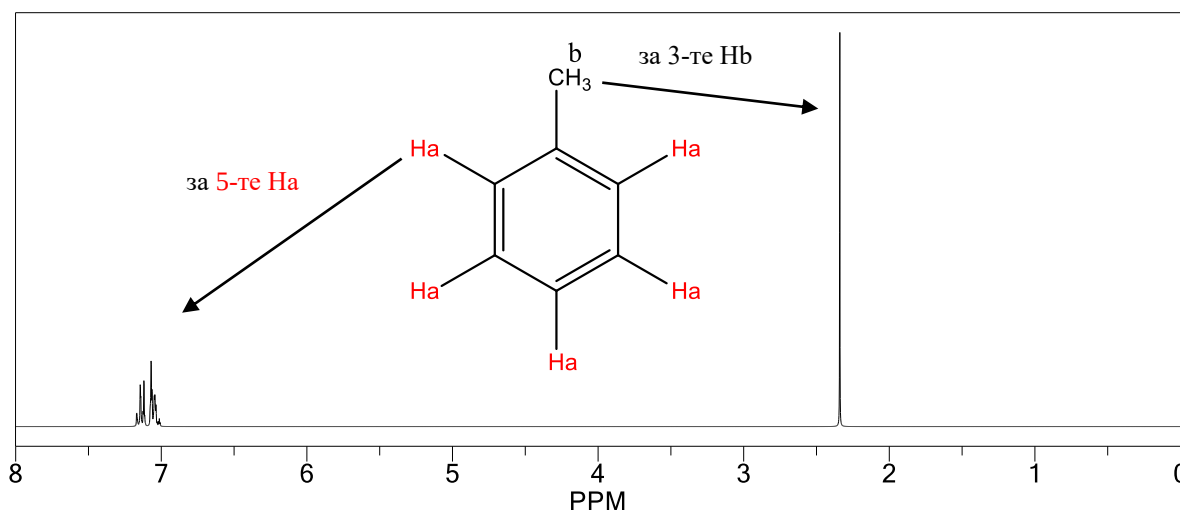
В ^1H -ЯМР спектра на дадено органично съединение, което има няколко типа различно (нееквивалентни) свързани H, пиковите в ЯМР спектра не са идентични.

Нека да разгледаме спектра на етана $\text{CH}_3\text{-CH}_3$. Казахме, че при него има 6 еквивалентно свързани H, т.е с еднакво електронно обкръжение. Тогава резонансния пик който ще се регистрира в ^1H -ЯМР спектра ще бъде един и ще съответства за 6-те H. На фиг. 4 е показан ^1H -ЯМР на етан.



Фиг. 4. ^1H -ЯМР на етан.

Нека да разгледаме спектра на толуена в който казахме, че има 2 различни вида протони **5 Ha** и **3 Hb**, т.е двата вида протони са нееквивалентни (с различно електронно обкръжение). Тогава в ^1H -ЯМР спектра ще са регистрират 2 резонансни пика: един за **5-те Hb** и един за **3-те Ha**. На фиг. 5 е представен ^1H -ЯМР спектра на толуена.



Фиг. 5. ^1H -ЯМР спектр на толуен.

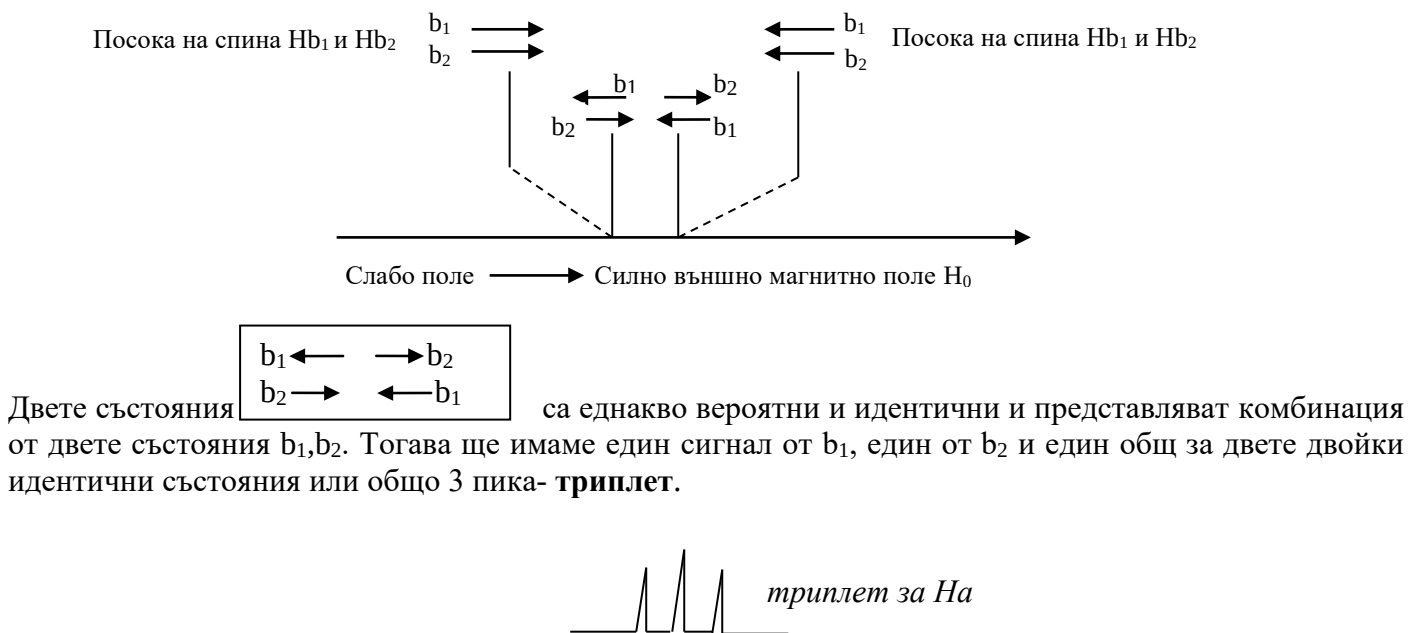
Двата вида протони **Ha** и **Hb** не са съседни, т.е разделени са от 1 C атом при който няма свързан протон, т.е магнитните моменти (спиновете) на ядрата на Ha и Hb няма да си взаимодействат.

Нека да разгледаме молекулата на $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$, която има 2 вида H: **3Ha** и **2Hb**, които са нееквивалентни и съседни един на друг. Тогава тяхните спинове и индуцирани вторични магнитни полета ще си взаимодействат. Това взаимодействие се нарича *Спин-Спиново Взаимодействие (ССВ)* между магнитните полета на **Ha** и **Hb**.

Какъв ще бъде сигналът в спектра за Ha?

Той ще се прояви при определен интензитет на външното магнитно поле (H_0), когато се създадат условия за настъпване на резонанс. Магнитните полета (спиновете) на двата **съседни протона Hb** ще бъдат ориентирани по посока на външното магнитно поле (H_0) или обратно на него. В този случай настъпването на резонанс за **Ha** ще се осъществи при по-голям или по-малък интензитет на H_0 и ще зависи от магнитните полета на двата съседни **Hb**. Възможни са три магнитни състояния за

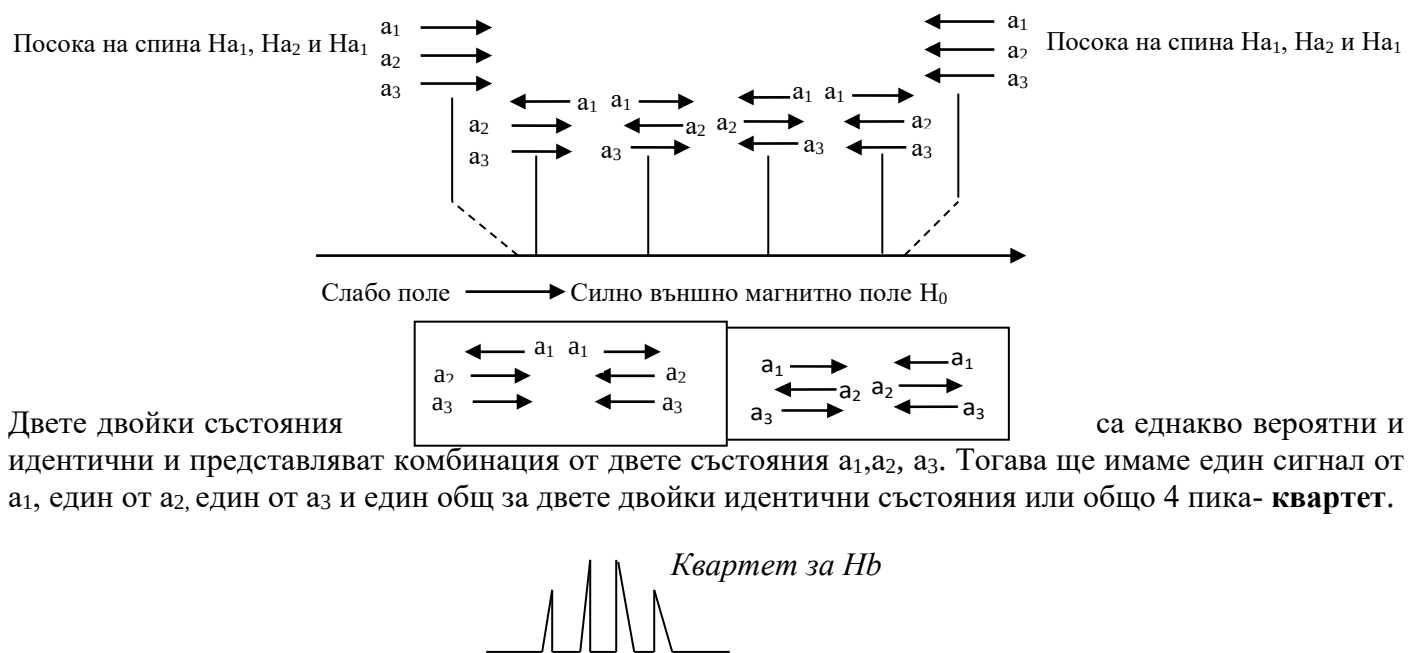
Hb, които са еднакво вероятни, т.е половината от молекулите ще имат спин ориентиран по посока на H_0 , обратно на него и комбинация между двете. При настъпването на резонанс за **3-те Ha** сигнала ще се разцепи на три пика (триплет) с различен интензитет в резултат на влиянието на магнитните състояния (полета) на **2-та Hb**. На фиг. 6 е представено схематично ССВ на **Ha** с **Hb**.



Фиг. 6. Схематично представяне на сигналите на H_a в резултат на ССВ с H_b .

Какъв ще бъде сигналът в спектъра за **Hb**?

Регистрирането на резонансен сигнал за **Hb** ще зависи от магнитните полета на трите еквивалентни **Ha** при определен интензитет на H_0 . Тогава ще съществуват пет възможни състояния, като две от тях ще бъдат идентични. Настъпването на резонанс за **2-та Hb** ще се разцепи на четири пика - **квартет** с различен интензитет в резултат на влиянието на **3-те Ha**. На фиг. 7 е представено схематично ССВ на H_b с H_c .



Фиг. 7. Схематично представяне на сигналите на H_b в резултат на ССВ с H_a .

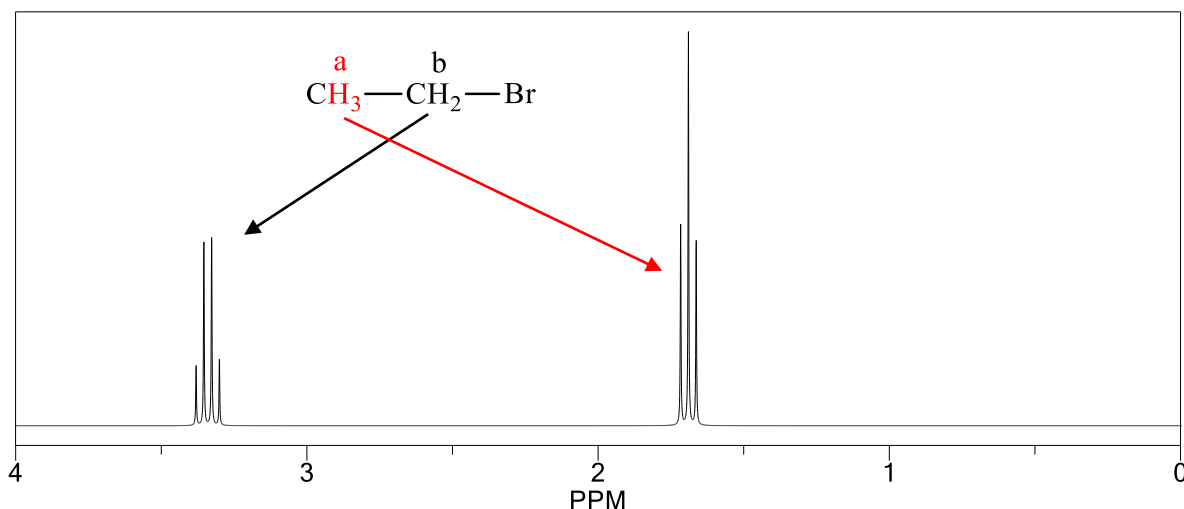
Правило за мултиплетност - m

n броя еквивалентни ^1H предизвикват разцепване на сигнала на съседни протони на $n+1$ пика.

$$m = n + 1$$

Как ще изглежда спектъра на етилбромида с брутна формула $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$?

На фиг. 8 е представен ^1H -ЯМР спектъра на етилбромид.

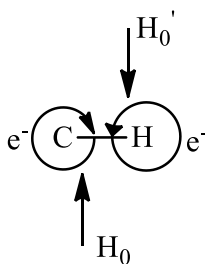


Фиг. 8. ^1H -ЯМР спектър на етилбромид.

От фиг. 8 се вижда, че 2-та **H_b** разцепват сигнала на 3-те съседни **H_a** на 3 или *триплет*. Ако приложим формулата за мултиплетност $m = n + 1 = 2 + 1 = 3$ получаваме *триплет* за $>\text{CH}_3$ групата, който е разцепен от двата съседни **H_b**. По същия начин разсъждаваме и за 3-те еквивалентни **H_a**, които разцепват сигнала на 2-та **H_b** на 4 или *квартет*. Като приложим правилото за мултиплетност $m = n + 1 = 3 + 1 = 4$ получаваме *квартет* за $>\text{CH}_2$ групата. По този начин строим въглеводородния скелет за съединението или $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$.

3. Химично отместване (X.O.)

Представява отместване на резонансните сигнали на протоните под влияние на електронното им обкръжение.



Въртящите се около ядрата електрони (e^-) индуцират вторични магнитни полета насочени срещу външното магнитно поле.

$$H_0' = -\sigma \cdot H_0$$

Където,

H_0' - вторично магнитно поле индуцирано от електроните.

σ - const. на екраниране.

H_0 - външно магнитно поле.

Електроните екранират ядрото на H-атом под действието на магнитното поле. σ е толкова по-голяма, колкото е по-голяма електронната плътност (e^-) на C-H връзката. Поради тази причина резонансния сигнал ще се отмести по-посока на по-силно магнитно поле. Абсолютната стойност на резонансни сигнали на реални протони, спрямо сигнала на "идеален" протон се измерва трудно. Поради това се

измерва относителното химично отместване на сигналите на ^1H , спрямо сигнала на прието еталонно вещество.

δ -скала на X.O. = $\nu_x - \nu_{\text{стандарт}}$ (Hz)

За стандарт е приет ТетраМетилСилан (TMC) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. В TMC се съдържат еквивалентни и силно екранирани протони и те дават сигнал в най-силно поле (т.е това е начало на σ -екраниране). Всички H-атоми резонират в по-слабо магнитно поле т.е наляво от TMC.

$$\delta = \frac{\nu_x - \nu_{\text{ст}}(\text{Hz})}{\nu_0 (\text{MHz})} \cdot 10^6 = 0-13 \text{ ppm (part per million)}$$

ν_0 - работна честота на апарата, MHz.

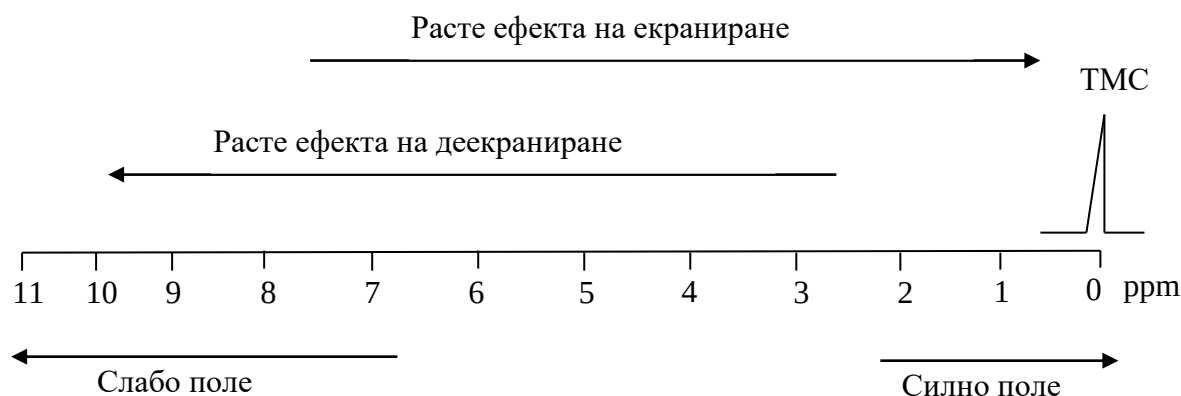


Таблица на X.O. за различни типове протони

Тип на H (химинча група)	δ ppm
$-\text{CH}_3$	$\sim 0,9$
$>\text{CH}_2$	$\sim 1,3$
$\geq\text{CH}$	$\sim 1,5$
Ar-H	$\sim 6-8$
$-\text{CHO}$	$\sim 9-10$

Фактори влияещи върху X.O.

1. Индукционен ефект на заместителите - предава се по дължината на химичните връзки.

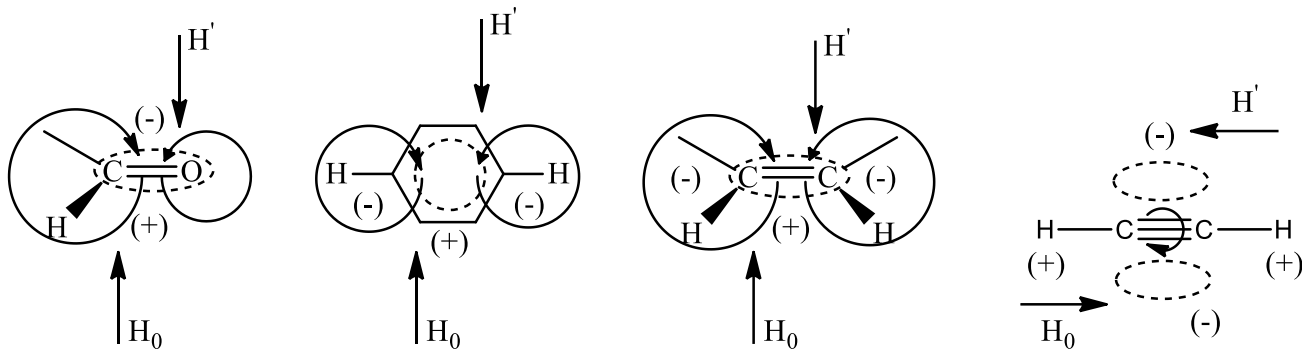
а) Заместители с -I ефект деекранират съседни протони и отместват сигнала в по-слабо поле.

	$\text{H}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{I}$	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{Br}$	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}$	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{F}$
X.O. δ (ppm)	$\sim 0,9$	$\sim 2,4$	$\sim 2,68$	$\sim 3,05$	$\sim 4,26$

→ Расте ефекта на деекраниране и отмества резонансните сигнали на ^1H в по-слабо поле.

б) Заместители с +I ефект екранират съседни протони и отместват сигнала в по-силни поле.

2. Магнитна анизотропия - предава се през пространството (ефект на магнитното поле през пространството). Наблюдава се при съединения с π -електрони, където циркулацията на π -електроните (кръгов ток) индуцира вторични полета насочени срещу външното магнитно поле. По този начин се създават области на екраниране и деекраниране.



$H' + H_0$

X.O. (ppm) 9,5 ~10

~7

4,5 - 6

2 - 3

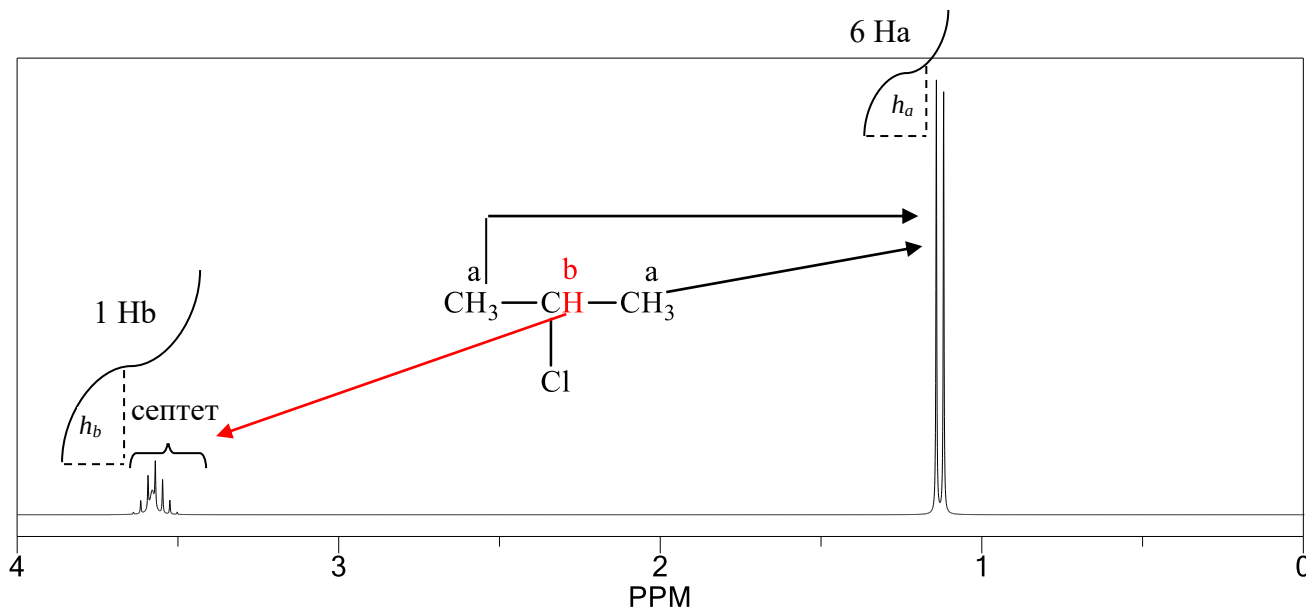
Намалява ефекта на деекраниране, следователно и ефекта на магнитната анизотропия. Това отстранява резонансните сигнали на 1H в по-силно поле.

4. Количествено определяне на еквивалентните 1H в 1H -ЯМР

Интензитета на резонансните сигнали се определя от площта на пиковите, която е право пропорционална на броя поглъщащи протони от даден тип. Тази площ се интегрира автоматично и се изчертава интегрална крива. Съотношението на височините на стъпалата - h в кривата съответства на отношението на броя на 1H .

Нека да разгледаме спектъра на 2-хлоробутана с брутна формула C_3H_7Cl .

На фиг. 8 е представен 1H -ЯМР спектъра на 2-хлоробутана.



Фиг. 8. 1H -ЯМР спектър на 2-хлоробутан.

Височините на стъпалата на интегралните криви за $H_a = 60$ mm и $H_b = 10$ mm, тогава отношението между тях е:

$$\frac{S_a}{S_b} = \frac{a}{b} = \frac{60}{10} = 6$$

където получаваме 6 **Ha** и 1 **Hb**.

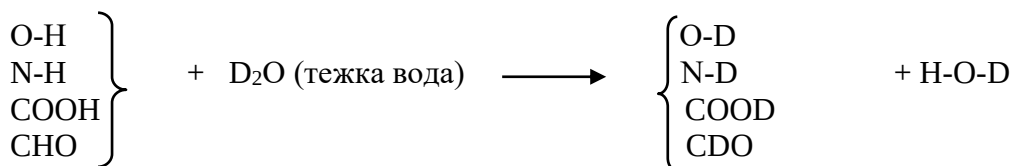
В молекулата на 2-хлоробутана има 2 вида нееквивалентни протона: 6 (еквивалентни един на друг от двете CH_3 групи) **Ha** и 1 **Hb** (за CH група). Като приложим правилото за мултиплетност $m = n + 1$, получаваме:

за 6 **Ha** получаваме **дублет**, т.е. за 6-те еквивалентни **Ha**, сигналът е разцепен от един нееквивалентен съседен **Hb** или имаме две $>CH_3$ групи при $\delta = 1,1$ ppm.

за 1 **Hb** получаваме **септет**, т.е за единия **Hb** сигнала е разцепен от 6-те съседни **Ha** или имаме CH група при $\delta = 3,54$ ppm.

5. Деутерообмен в на ^1H -ЯМР

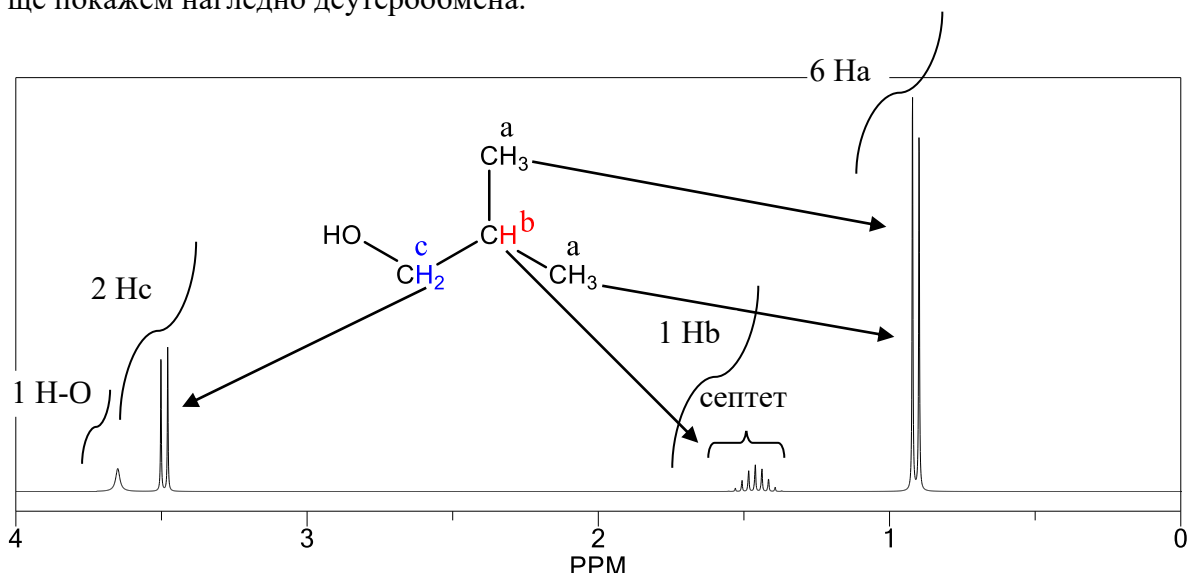
^2H е една от изотопните форми на H и се нарича деутерий, бележи се с D и е неактивен в ^1H -ЯМР т.е няма магнитни свойства при условията на снемане на ^1H -ЯМР. D лесно замества H в полярни връзки (подвижни протони) например:



Снема се ^1H -ЯМР спектъра на пробата преди и след деутериране с D_2O и резонансните сигнали на протоните, които изчезват след деутериране или силно намаляват се отнасят за ^1H във функционални групи за следните молекули:

R-OH, Ar-OH, R-NH₂, R-COOH, R-CHO и т.н.

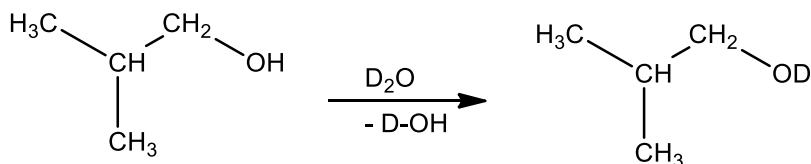
На фиг. 9 е представен ^1H -ЯМР спектъра на 2-метилпропанола (изобутанол), който съдържа -OH група и ще покажем нагледно деутерообмена.



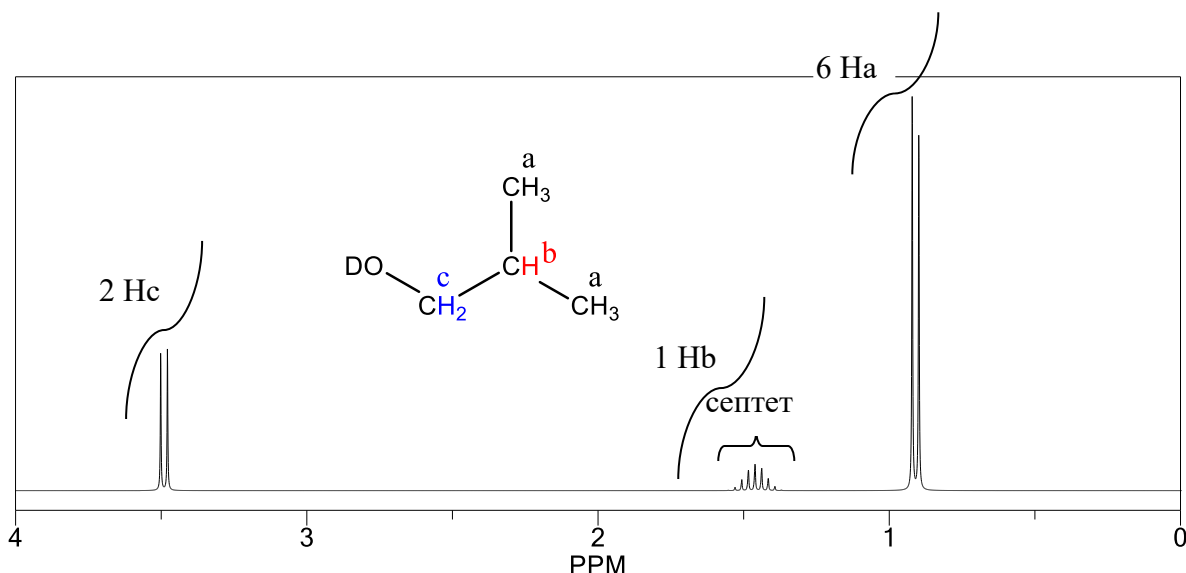
Фиг. 9. ^1H -ЯМР спектър на 2-метилпропанол (изобутанол).

От горните примери, намираме броя на протоните по интегралната крива, както и вида на сигналите за нееквивалентните протони по правилото за мултиплетност m , $\delta = 0,9$ ppm дублет 6 Ha съответстващ за 2 -CH₃ групи; $\delta = 1,45$ ppm септет 1 Hb съответстващ за CH група; $\delta = 3,48$ ppm дублет 2 Hc съответстващ за >CH₂ група (силно деекранирана в по-слабо поле поради влиянието на OH). Вижда се, че H за OH групата е синглетен (няма CCB) при 3,6 ppm.

След деутериране, както е показано на схемата, H от -OH се заменя с D в -OD:



На фиг. 9 е представен ^1H -ЯМР спектъра на 2-метилпропанола (изобутанол) след деутериране.



Фиг. 9. ^1H -ЯМР спектър на 2-метилпропанол (изобутанол) след деутериране.

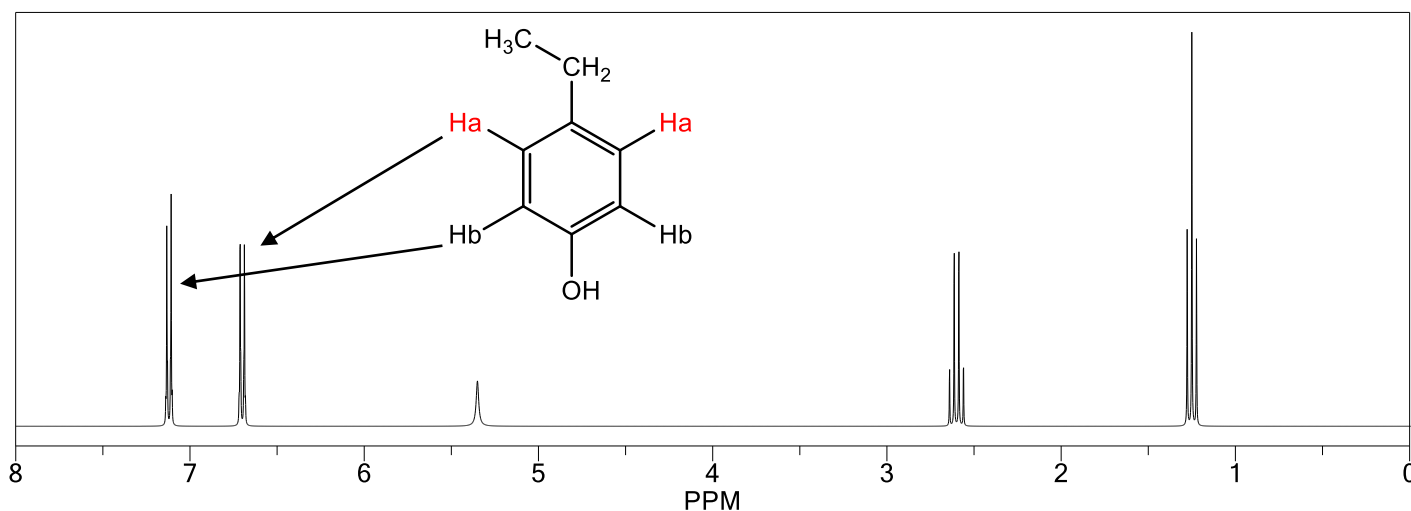
Вижда се, че след деутерообмен сигнала за Н-О е изчезнал поради обмен с D_2O до D-O в сравнение със спектъра преди деутериране, което доказва полярна Н-О връзка.

Как ще докажем структурата на 2-метилпропанола (изобутанол) с четирите спектрални метода за анализ?

1. УВ-В спектроскопия - съдържа ли хромофорни групи и спрегнати системи? Не, не съдържа и няма да абсорбира в УВ-В областта.
2. ИЧ спектроскопия - ще определим вида на функционалните групи: $\nu_{\text{OH}} = 3420\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ за ОН (неасоциирана и асоциирана), $\nu_{\text{C-H}} = 2954$ и 2923 cm^{-1} за $-\text{CH}_3$, $>\text{CH}_2$ и CH групи, т.е идентифицираме С-Н валентни трептения. Деформационни трептения $\delta = 1470 - 1350\text{ cm}^{-1}$ за $-\text{CH}_3$, $>\text{CH}_2$ и CH групи, изобутиловата група притежава две приблизително равни по интензитет ивици при 1390 и 1370 cm^{-1} . Определили сме вида на функционалните групи - алкохол, амин, естер, кетон, киселина и т.н. и въглеродородния скелет - алкан, алкен и алкин, арени и т.н.
3. ЯМР спектроскопия - ^1H -ЯМР спектър по вида на поглъщащите Н и ССВ. ^{13}C -ЯМР спектър (вж. по нататък)
4. Масспектрометрия - молекулна маса по молекулен йон, схема на фрагментация и съдържание на N, X(F, Cl, Br, I) за определяне на изотопи (вж. Масспектрометрия).

Да разгледаме повече примери със спектри на съединения съдържащи дизаместено бензеново ядро. Какъв сигнал ще дадат Н в бензеновото ядро?

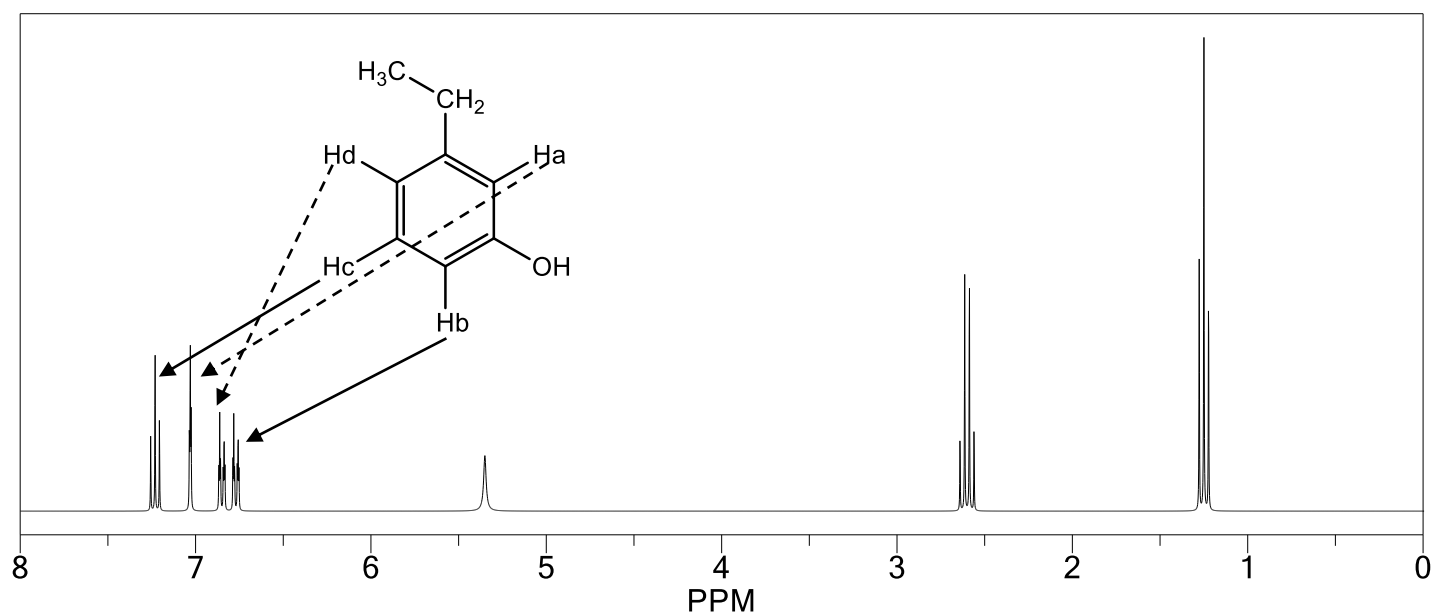
На фиг. 10 е представен спектъра на р-етилфенола (р-дизаместено бензеново ядро).



Фиг. 10. ^1H -ЯМР спектър р-етилфенол.

В бензеновото ядро имаме 2 **Ha** еквивалентни и 2 **Hb** еквивалентни. **Ha** и **Hb** са различно свързани (нееквивалентни) т.е имат различни съседни С атоми с различно свързани групи (-ОН и -C₂H₅) и ще се прояви магнитна анизотропия. В спектъра се появяват два дублета в резултат на ССВ. Дублета за 2 **Ha** ще се прояви при ССВ със **Hb** ($m = n + 1 = 1 + 1 = 2$) и обратно. Тогава може да се каже, че е налице симетрично заместване на ядрото ще имаме симетрични сигнали - за 2Ha $\delta = 6,7$ ppm и за 2Hb $\delta = 7,2$ ppm. Триплета при $\delta = 1,2$ ppm отговаря за -CH₃ групата, а квартета при $\delta = 2,6$ ppm за >CH₂ в резултата на ССВ. При $\delta = 5,4$ ppm е синглет за Н от Н-О група, която ще се претърпи деутерообмен и сигнала ще изчезне.

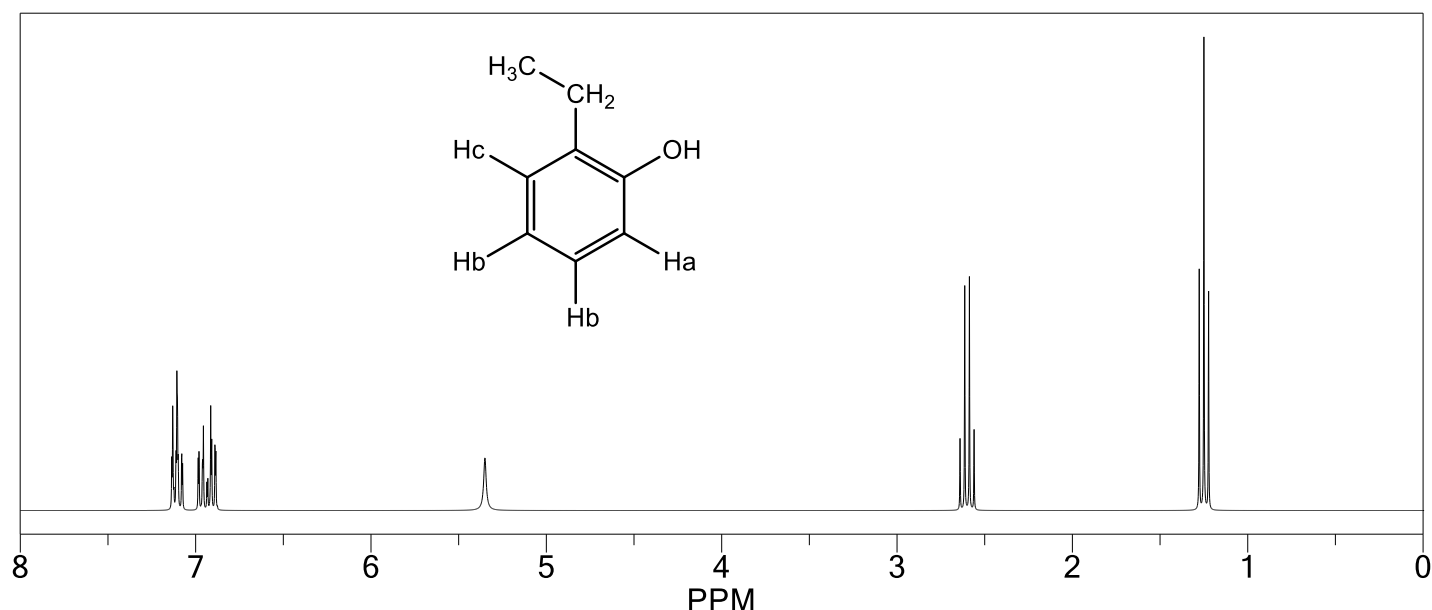
По същата логика и съображение се проявяват сигналите на Н от m-дизаместено ядро и на фиг. 11 е представен спектъра на m-етилфенола



Фиг. 11. ¹H-ЯМР спектър m-етилфенол.

Сигнала за Ha е синглет при $\delta = 7,1$ ppm, защото няма ССВ (няма съседни други Н). Сигналите на Hb и Hd са двойка дублети при $\delta = 6,7-6,8$ ppm, защото ще имат ССВ с Hc. Триплета за Hc е при $\delta = 7,3$ ppm поради ССВ с Hb и Hd.

При o-дизаместени и монозаместени бензенови ядра се проявява сложен мултиплетен сигнал, както е показано на фиг. 12. за o-етилфенола.



Фиг. 12. ¹H-ЯМР спектър o-етилфенол.

Анализ и информация от ^1H -ЯМР спектри:

1. Броя на резонансните сигнали е равен на броя нееквивалентно свързани ^1H .
2. Мястото на сигнала в спектъра в по-силно или по-слабо поле, зависи от електронното обкръжение (екраниране) на поглъщащите ^1H .
3. По интезитета на резонансния сигнал респ. площта на пика се определят броя еквивалентни ^1H от даден тип.
4. Разцепването на сигнала на поглъщащите ^1H дава информация за тяхното обкръжение по формулата за мултиплетност $m = n + 1$.
5. Деутерообмена спомага за идентифициране на ^1H хетероатоми.

^{13}C -ЯМР спектроскопия

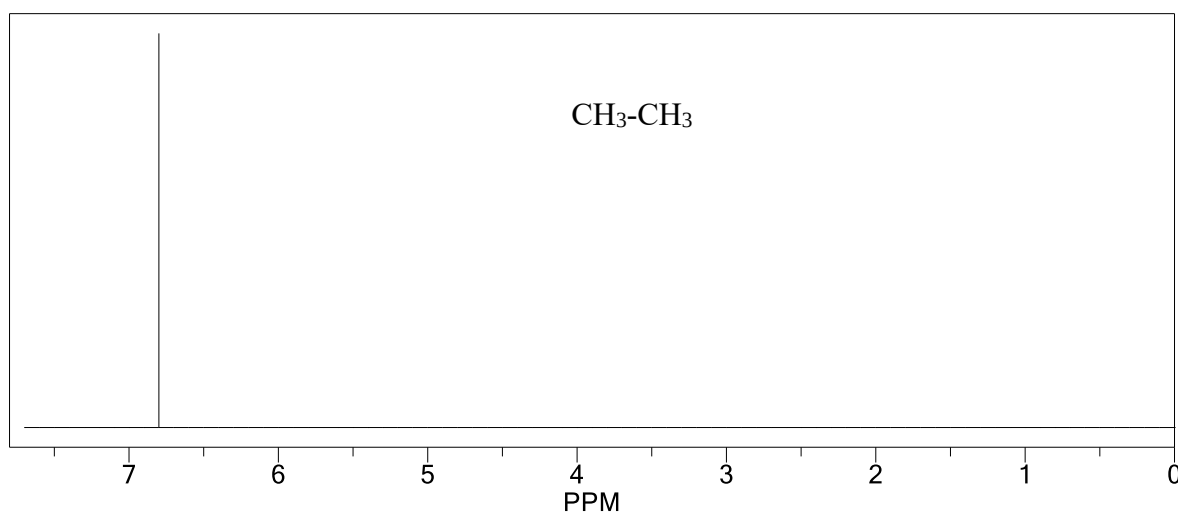
Основава се на магнитните свойства на ^{13}C и дава информация за въглеродния скелет в молекулата. ^{13}C -ЯМР спектрите на органичните съединения дават много слаби сигнали, защото количеството на изотопа ^{13}C е много малко - около 1,1 %. По-интензивни сигнали се получават когато пробата се облъчи с мощен радиочестотен импулс в даден диапазон при определен интензитет на магнитното поле. След това ядрата претърпяват релаксационни процеси и излъчват енергия с различни честоти, която съдържа всички резонансни линии. С помощта на математическа обработка - преобразуване на Фурие (става компютърно) се получава ^{13}C -ЯМР спектърът. Нарича се още ФТ- ^{13}C -ЯМР (ЯМР с Фурие Трансформация). Химичните отмествания в δ скалата спрямо ТМС са в широк диапазон от 0 до 400 ppm. Те зависят от хибридизацията на С-атоми, индукционен ефект, стерични фактори и други. Тук също важи правилото за еквивалентни и нееквивалентни ^{13}C атоми и броя на резонансните сигнали е равен на броя нееквивалентните атоми.

Спин-спиновото взаимодействие ^{13}C -ЯМР може да бъде както между С-Н, така и между С-С ядра на атоми. Това би усложнило тълкуването на спектрите и поради тази причина се прилагат техники за подтискане на ССВ, чрез повторно облъчване на пробата с радиочестотна енергия (двоен хетероядрен резонанс).

Кога и за какво се прилага ^{13}C -ЯМР спектроскопията?

Когато в органичното съединение се съдържат голям брой въглеродни и водородни атоми, ^1H -ЯМР спектъра представлява сложна картина от сигнали на Н и е трудно да се разграничат и установи структурата на съединението. ^{13}C -ЯМР дава богата информация за С атоми - кога те са като $>\text{CH}_2$ или $-\text{CH}_3$ групи, дали е като $>\text{C}=\text{O}$, кога С е свързан в ароматно (бензен, нафтаден и др.) или хетероциклено (фуран, пиридин и др.) съединение.

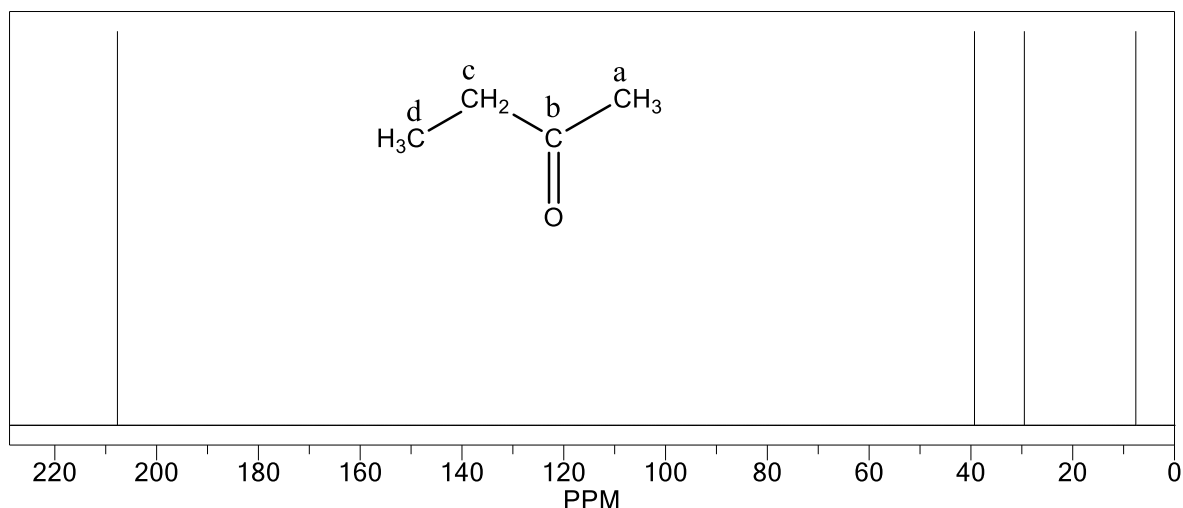
Да разгледаме ^{13}C -ЯМР спектъра на етана, който е даден на фиг. 13.



Фиг. 13. ^{13}C -ЯМР на етан.

Етанът има 2 еквивалентно свързани С атома от две $>\text{CH}_3$ групи и във спектъра ще се регистрира един сигнал при $\delta = 6,8$ ppm, който отговаря за 2-та С атома.

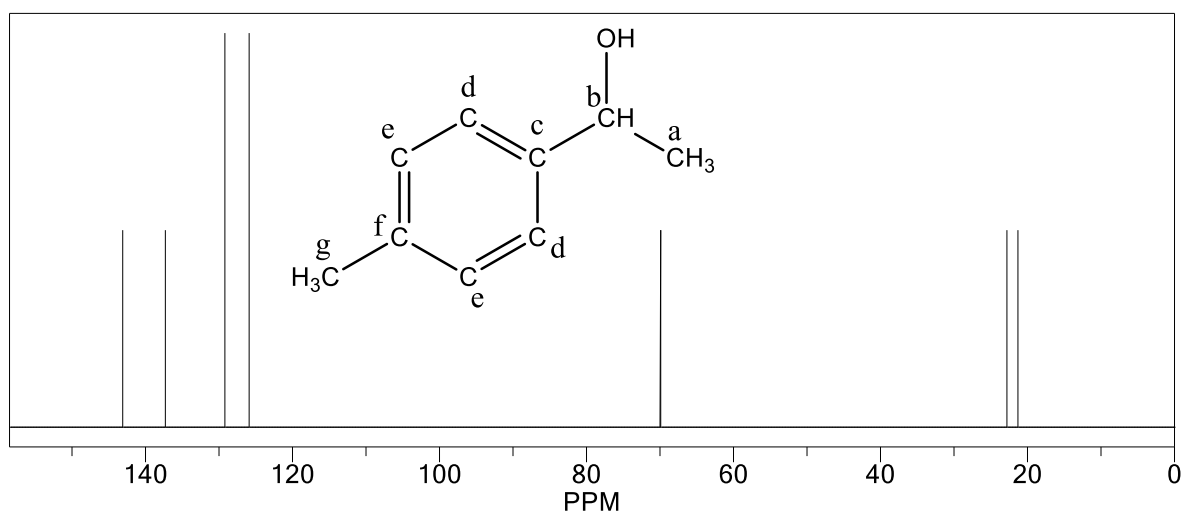
Нека да разгледаме спектъра на 2-пропанона, който е представен на фиг. 14. В съединението се съдържат 4 нееквивалентни (с различно електронно обкръжение) С атома и ще се регистрират 4 различни резонансни сигнала.



Фиг. 14. ^{13}C -ЯМР на 2-пропанон.

Сигналът на С атом от $>\text{bC}=\text{O}$ е отместен в слабо поле спрямо ТМС при $\delta = 204$ ppm, поради деекраниране от О атом. В най-силно поле е С атом от - dCH_3 $\delta = 8$ ppm, който е най-отдалечен $>\text{C}=\text{O}$ и ще бъде най-малко екраниран. Другите С атоми от - aCH_3 $\delta = 29$ ppm и $>\text{cCH}_2$ $\delta = 39$ ppm са директно свързани към $>\text{C}=\text{O}$ и са в по-слабо поле, поради деекраниране.

Да разгледаме един по-сложен спектър с еквивалентни и нееквивалентни С атоми. На фиг. 15 е даден ^{13}C -ЯМР спектъра на 1-(4-метилфенил)етанола.



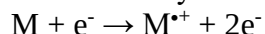
Фиг. 15. ^{13}C -ЯМР на 1-(4-метилфенил)етанол.

Двата еквивалентни dC атома дават един сигнал $\delta = 126$ ppm, както и двата еквивалентни eC атома също дават един сигнал при $\delta = 129$ ppm. dC и eC по между си са нееквивалентни поради различно електронно обкръжение от съседни атоми. При $\delta = 137$ ppm е fC , докато при $\delta = 143$ ppm е cC . Като цяло С атоми от ароматно ядро са отместени в слабо поле (подобно при ^1H -ЯМР за Н поради магнитна анизотропия) над 100 ppm. При алифатните вериги, С атоми резонират под 50 ppm, освен ако не са свързани с полярна група, както е в случая с $-\text{OH}$ която деекранира и отмества bC в слабо поле при $\delta = 70$ ppm. Двата С от двете $-\text{CH}_3$ групи дават близки сигнали - aC съответно при $\delta = 23$ ppm и dC при $\delta = 21$ ppm.

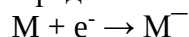
Масспектрометрия (Mass spectrometry)

Масспектрометрията се отнася формално към спектралните методи за анализ. Методът е основан на бомбардиране на органичните съединения в газова фаза с електрони с определено напрежение. В резултат на което се получават йон-радикали с висока енергия, които фрагментират (разпадат) до стабилни частици- йон-радикали или молекули. Образуваните йон-радикали при електронното бомбардиране се наричат молекулни йони. Разграничават се два случая:

а) Когато под действието на електрон се избива друг електрон от молекулата на органичното съединение, тогава се получава положително зареден йон-радикал.



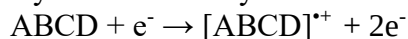
б) Когато електрон се внедрява в молекулните орбитали на съединенията, тогава се получават отрицателно заредени йони.



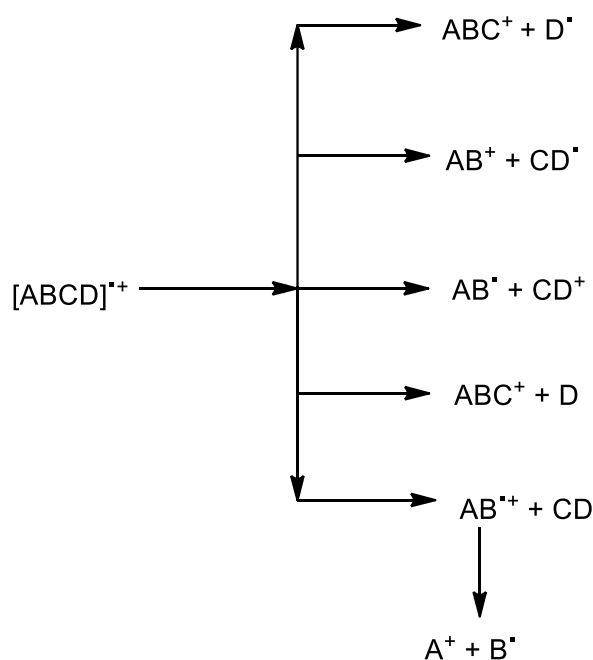
Масспектрометрията е съвременен инструментален метод за изследване структурата на органичните съединения, прилага се съвместно с ИЧ и ЯМР спектроскопията. Чрез нея се установява молекулната маса на съединението и съдържанието на изотопи. По схемата на фрагментация (разпадане) на молекулният йон-радикал се съди косвено за структурата и класа на съединението. Фрагментацията на полученият молекулен йон-радикал може да продължи до получаване на по-малки фрагменти, йони, радикали, неутрални молекули или да претърпи прегрупировка.

Най-общо схемата на фрагментация на една четириатомна молекула (ABCD) може да се представи по следния начин:

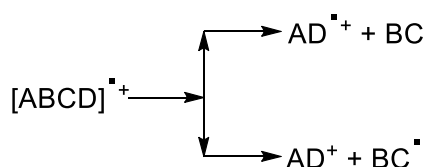
1. Образуване на молекулен йон



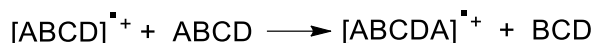
2. Фрагментация на молекулният йон



3. Прегрупировки

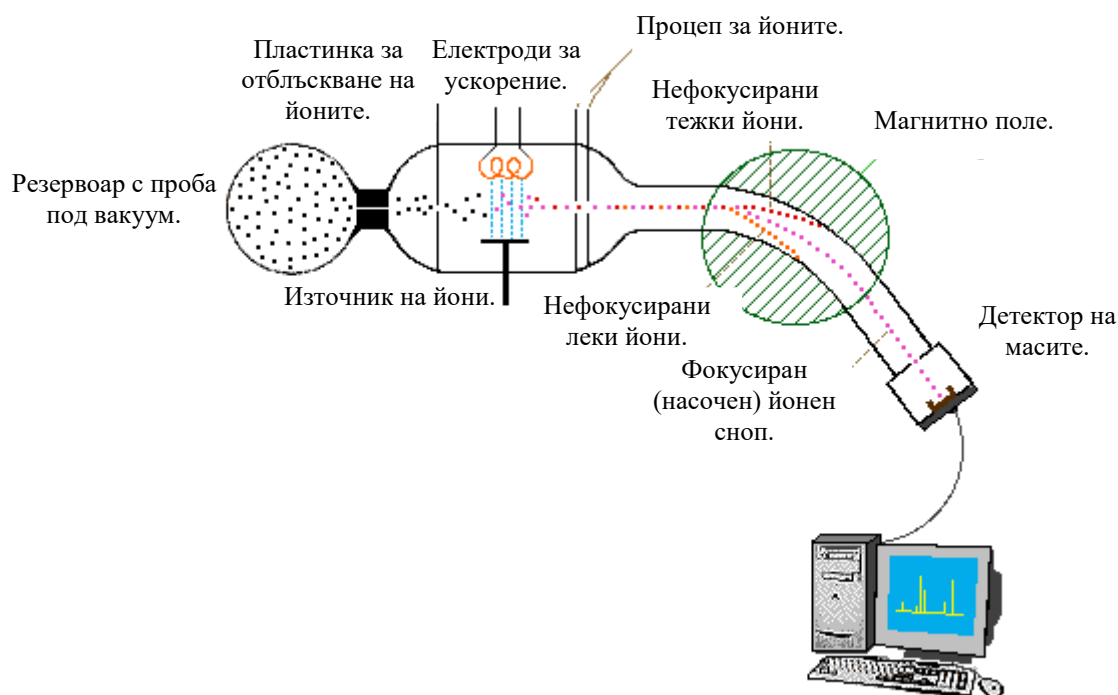


4. Йон-молекулни взаимодействия - наблюдават се при висока концентрация на веществата.



Масспектърът се регистрира като функция от относителното количество образувани йони с единица заряд или m/z , където m -масата на йона, z -заряда на йона. В повечето случаи се образуват еднорядни йони или $z = 1$, тогава масата на йона е $m/1$ и става директно измерване на молекулните маси. Интензитета на пика в масспектъра е пропорционален на количеството образувани йони от даден тип.

За да се снеме масспектър, пробата трябва да бъде в газообразно състояние при налягане $10^{-6} - 10^{-8}$ Pa (т.е. под вакуум) и да се бомбардира с електрони с енергия 50-70 eV, което да обезпечи образуване на максимално количество йони. Образованите йони се ускоряват от приложеното напрежение и попадат в магнитно поле, където се разделят по маси, тъй като траекторията на йона в магнитното поле зависи от неговата маса и заряд. На фиг. 1 е показана принципна схема на масспектрометър.



Фиг. 1 Принципа схема на масспектрометър.

Масспектрометъра превръща молекулите в йони и те преминават през външно електрично и магнитно поле. Трите основни функции на масспектрометъра и свързаните с него компоненти са:

1. Малка част от пробата се йонизира, обикновено на катиони със загуба на електрон. **Източник на йони.**
2. Йоните се подреждат и разделят в зависимост от тяхната маса и заряд. **Анализатор на масата.**
3. Разделените йони се регистрират и се изчертава масспектъра. **Детектор.**

Тъй като получените йони са много реактивоспособни (високоенергетични частици) и имат кратко време на живот, тяхното формиране става във вакуум. Йоните се регистрират с електронен детектор и информацията от резултата се записва и анализира от компютър. По този начин се получава масспектър, който се изразява с диаграма. Същността на спектрометрията се изразява в това да се получат относително стабилни йони, които да могат да се регистрират по маси.

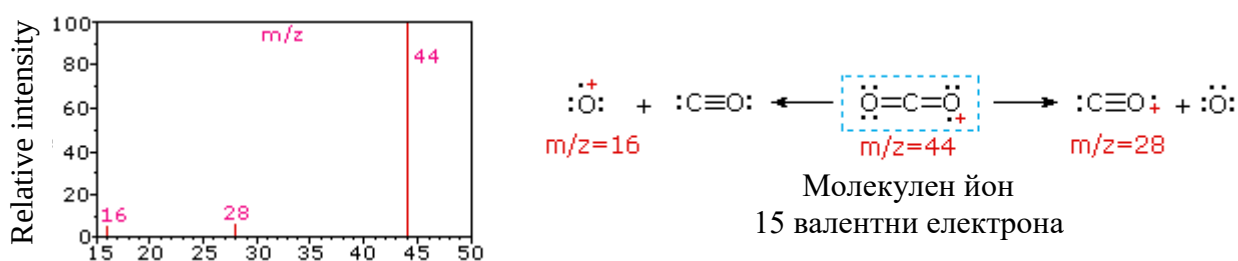
Молекулите се бомбардират от електрони, отделени от електронния източник. В източника на йони постъпват пари от течности и твърди вещества от резервоара, където е въведена пробата. Катионите формирані от бомбардирането с електроните се отблъскват от пластинка, и се ускоряват от други електроди и преминават през процеп под формата на йонен лъч. Някои от йоните се разпадат на по-малки катиони и/или неутрални фрагменти. Когато йонния лъч индуцира силно магнитно поле,

перпендикулярно на посоката на движение, йоните се пренасочват в дъга с радиус, който е обратнопропорционален на масата на йона. Леките йони се пренасочват повече от тежките. С вариацията на силата на магнитното поле, йоните с различна маса постепенно се насочват към детектор, фиксиран в края на извита тръба (също в условията на вакуум). По този начин се регистрират йоните по маси под формата на маспектър.

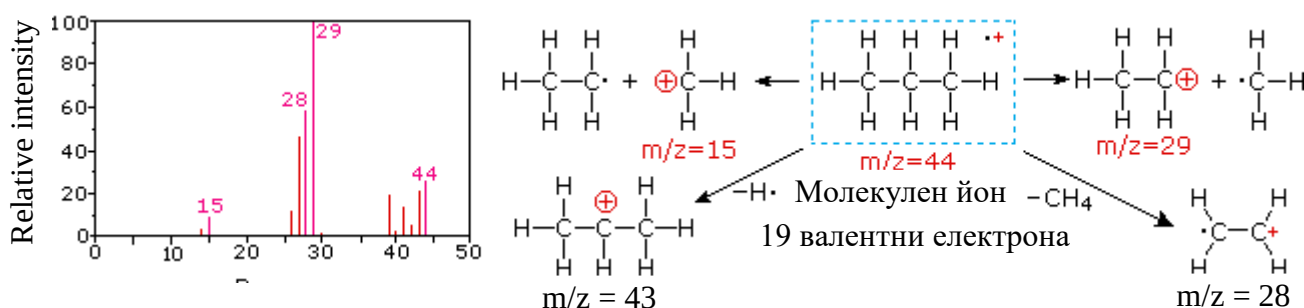
Интерпретиране на маспектри.

Маспектъра се представя като функция от m/z и интензивността на пикове в проценти. Най-интензивния пик в маспектъра, който отговаря на най-стабилния йон се приема за 100 % и се отнася като основен пик. Повечето от йоните формирани в маспектрометъра имат единица заряд, така че m/z е еквивалентна на масата. Съвременните маспектрометри лесно различават йони по атомна и молекулна маса и това води до пълното определяне молекулната маса на съединението. Йонът с най-голяма маса в спектъра се определя като молекулен йон, а йоните с по-ниска маса са фрагменти от молекуления йон.

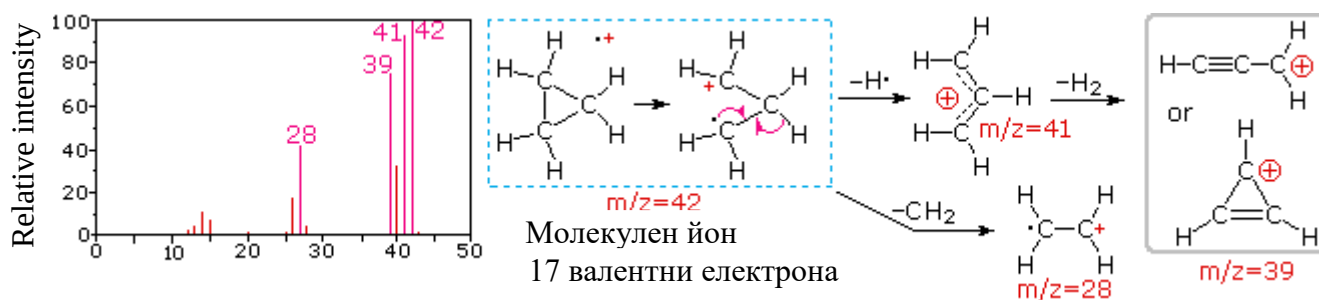
На фиг. 2, 3 и 4 са показани маспектрите на три проби газообразни съединения, CO_2 , пропан и циклопропан. Молекулите на трите съединения са със сходна молекулна маса = 44 за CO_2 и пропан, молекулната маса за циклопропана е 42. Молекуления йон е най-стабилния йон в спектъра на CO_2 и циклопропана (фиг 2 и фиг 4), а в пропана е по-малко стабилен (фиг. 3).



Фиг. 2. Маспектър на CO_2 .



Фиг. 3. Маспектър на пропан.



Фиг. 4. Маспектър на циклопропан.

Молекулата на CO_2 се състои от три атома и маспектъра е опростен. Молекуления йон е основния пик и единствените фрагментни йони са CO ($m/z = 28$) и O ($m/z = 16$). Молекуленият йон на пропана е с $m/z = 44$, но не е най-интензивния в спектъра. Разкъсването на C-C връзката дава метилов и етилов

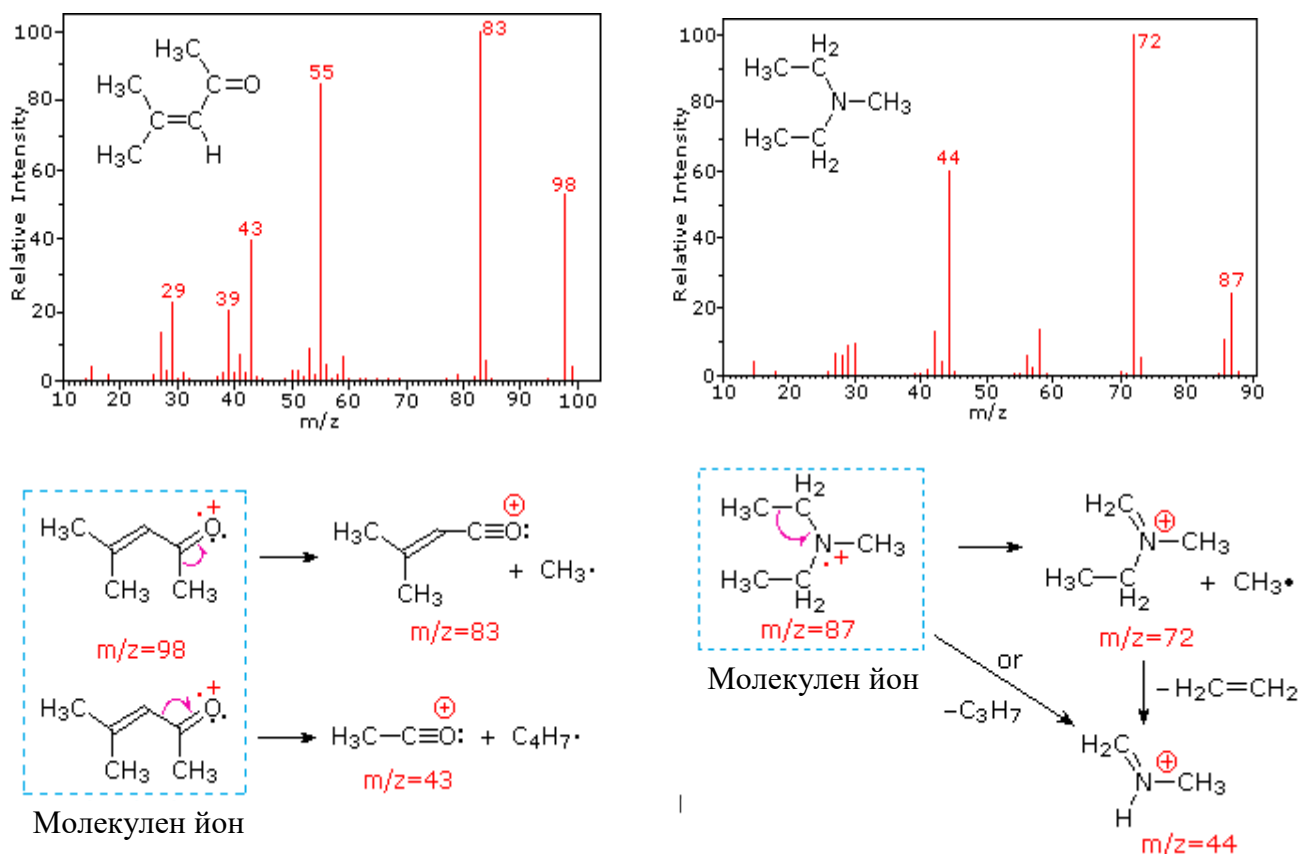
фрагмент, единия от който е карбокатион, а другият е радикал. Наблюдават се две направления на фрагментация, по-големия етилов катион ($m/z=29$) е най-интензивния в масспектъра, защото положителния заряд може по-добре да се делокализира (σ -р свръхспрягане), като по този начин е по-стабилен. При циклопропана не се образуват два фрагмента, тъй като неговия молекулен йон е по-стабилен от този на пропана и е основен пик. Откъсването на водороден атом, независимо преди или след отваряне на пръстена се образува стабилен алилов катион ($m/z = 41$). Третия най-стабилен йон в спектъра има $m/z = 39$ (C_3H_3). Неговата структура е неясна, но може да предположат две такива (фиг. 4). Нискоинтензивния йон $m/z = 39$ в пропана и липсата на $m/z = 29$ йон в циклопропана се използват за разграничаването на двата въглеводорода.

Най-стабилните органични съединения имат четен брой електрони в атомните и молекулните орбитали. Когато един електрон се откъсне от молекулата, броят на електроните е нечетен и тези йони се отнасят към радикал-катионите. Молекулният йон в масспектъра е винаги радикал-катион. Най-простите фрагментации са свързани с разкъсване и образуване на неутрален радикал и катион имащ четен брой електрони. По-редките фрагментации, при които четен електронен неутрален фрагмент се откъсва и образува фрагментен радикал-катион с нечетен брой електрони. Фрагментните йони от своя страна могат да се фрагментират по-нататък до йони с по-малка маса. Като правило, йоните с **нечетен брой електрони** могат да се фрагментират както до йони с нечетен брой електрони, така и до йони с четен брой електрони, но **йоните с четен брой електрони** се фрагментират само на йони с **четен брой електрони**. Масите на молекулните и фрагментните йони се отразяват на броя на електроните и това зависи от броя на азотните атоми. В таблица 1 е дадено т.нар. азотно правило:

Таблица 1. Азотно правило.

Проба	Йони нечетен брой електрони	Йони с четен брой електрони
Йони без азотен атом или с четен брой азотни атоми.	Йони с нечетен брой електрони имат четна атомна маса.	Йони с четен брой електрони имат нечетна атомна маса.
Йони с нечетен брой азотни атоми	Йони с нечетен брой електрони имат нечетна атомна маса.	Йони с четен брой електрони имат четна атомна маса.

Тази особеност се илюстрира много добре от масспектъра на ненаситения кетон, 4-метил-3-пентен-2-он на фиг. 5, който няма азотен атом и масата на молекулният йон ($m/z = 98$) е четно число. Повечето от фрагментните йони имат нечетна атомна маса и поради това са катиони с четен брой електрони. Диетилметиламина има един азотен атом и молекулната маса ($m/z = 87$) е нечетно число. Повечето от фрагментните йони имат четни маси (йони с $m/z = 30, 42, 56$ и 58) и са катиони съдържащи азот с четен брой електрони. Най-нестабилните йони с четен брой електрони с $m/z = 15$ и 29 , се дължат на метилов и етилов катион.

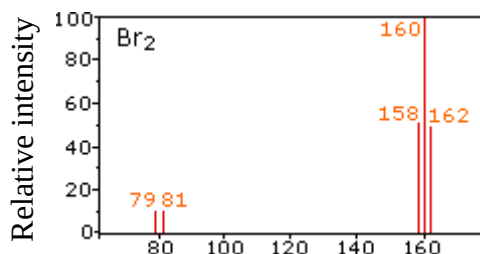


Фиг. 5. Масспектри и схеми на фрагментация на 4-метил-3-пентен-2-он и N,N-диетилметиламин

Когато несвързаните електронни двойки присъстват в една молекула, фрагментационните пътища понякога могат да бъдат обяснени с допускането, че липсващ електрон е частично локализиран при този атом.

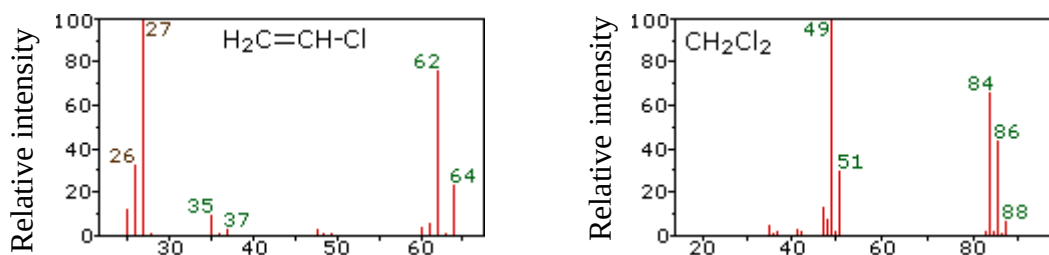
Изотопи

Когато масспектрометърът разделя и регистрира йони с различни маси, то наред с това може лесно да се различат и изотопи на даден елемент. Това се проявява най-лесно при съединения съдържащи бром и хлор. Молекулата на брома се състои от два атома и ако се приеме, че атомната маса на брома е 80, петте пика в спектъра ясно показват, че молекулата на брома се състои от близо 50:50 смес от изотопи имащи атомни маси респективно 79 и 81. Бромната молекула може да се състои от ⁷⁹Br (молекулна маса 158), два бромни атома ⁸¹Br (молекулна маса 162), или по-вероятно комбинация от ⁷⁹Br-⁸¹Br (молекулна маса 160). Фрагментацията на Br₂ до бромиден катион дава повишение до идентични йонни пикове при 79 и 81. На фиг. 6 е показан масспектъра на бромната молекула.



Фиг. 6. Масспектър на бромна молекула.

На фиг. 7 са показани спектри на винил хлорид и дихлорометан с два изотопа на хлора, единия с маса от 35 и другия изотоп с маса 37.



Фиг. 7. Масспектри на винил хлорид и дихлорометан

От фигури 6 и 7 по съотношението на интензитета на ивиците се изчилява, че точния състав на хлор и бром е:

Хлор: 75.77% ^{35}Cl и 24.23% ^{37}Cl

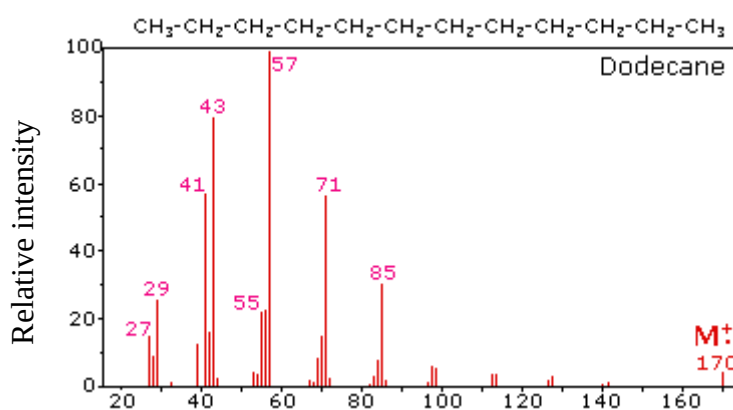
Бром: 50.50% ^{79}Br и 49.50% ^{81}Br

Присъствието на хлор и бром в молекула или йон се открива по-лесно чрез отбелязване съотношението на интензивността на йоните при разлика в масите с два порядъка. В случая за дихлорометана, молекулния йон има три пика при атомна маса $m/z = 84, 86$ и 88 , и относителното съдържание на Cl може да се изчисли от спадащите им интензитети. Загубата на хлорен атом дава два изотопни фрагментни йони с $m/z = 49$ и 51 , обединяващи един хлорен атом. Флуорът и йодът, за сравнение са моноизотопни и имат маси респективно 19 и 127.

Модел на фрагментация

Фрагментацията на молекулни йони до фрагментни йони може да се случи по няколко начина в зависимост от класа органично съединение. Природата на фрагментите дава приблизителна представа за молекулната структура, но ако молекулния йон има по-малък живот от няколко стотни от секундата, трудно може да се идентифицира. Без пик за молекулния йон се затруднява интерпретирането на масспектъра. Повечето органични съединения дават масспектър включващ молекулен йон. Измежду органичните съединения най-стабилните молекулни йони са тези с ароматни ядра, π -електрони свързани системи и циклоалкани. Алкохолите, етерите и изоалканите също се фрагментират до стабилни фрагменти.

Масспектъра на додекана на фиг. 8 показва характеристиката на неразклонен алкан. Тъй като липсват хетероатоми в молекулата и няма неподелени валентни електрони, тогава радикал-катиона е молекулния йон ($m/z = 170$) и е делокализиран около всички ковалентни връзки.

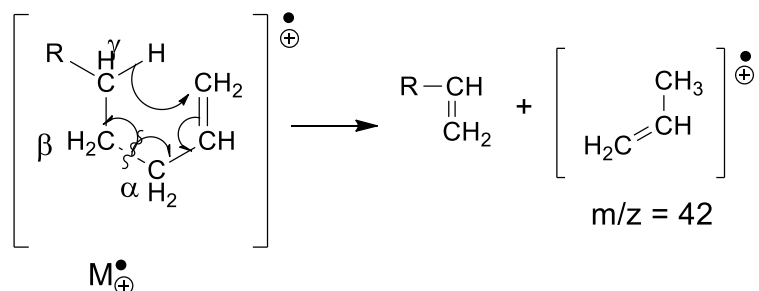


Фиг. 8. Масспектър на додекан

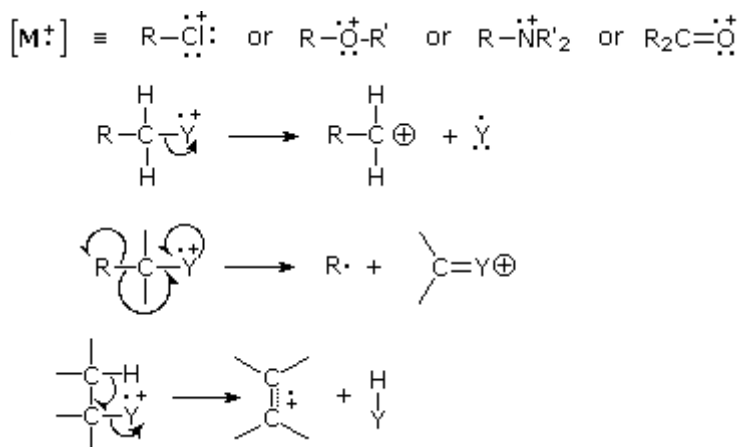
Фрагментацията на C-C връзки преобладава, защото те са по-слаби от C-H връзките и се образува смес от алкилови радикали и алкилови карбокатиони. Положителният заряд обикновено е на по-малкия фрагмент и се наблюдава хомоложна серия от хексил ($m/z = 85$), пентил ($m/z = 71$), бутил ($m/z = 57$), пропил ($m/z = 43$), етил ($m/z = 29$) и метил ($m/z = 15$) катиони. Към тях се присъединяват смеси от съответни алкенил карбокатиони ($m/z = 55, 41$ и 27), формирани от загубата на 2 H-атома.

Всички важни фрагментни йони в спектъра са йони с четен брой електрони. В спектрите на повечето алкани пропиловите и бутиловите йони са най-често срещани.

Прегрупировка на Мак Лафърти (Mc Lafferty): Ако в изходното съединение се съдържа γ -водороден атом спрямо двойна връзка, то става елиминиране на молекула алкен и образуване на катиони с четна маса.

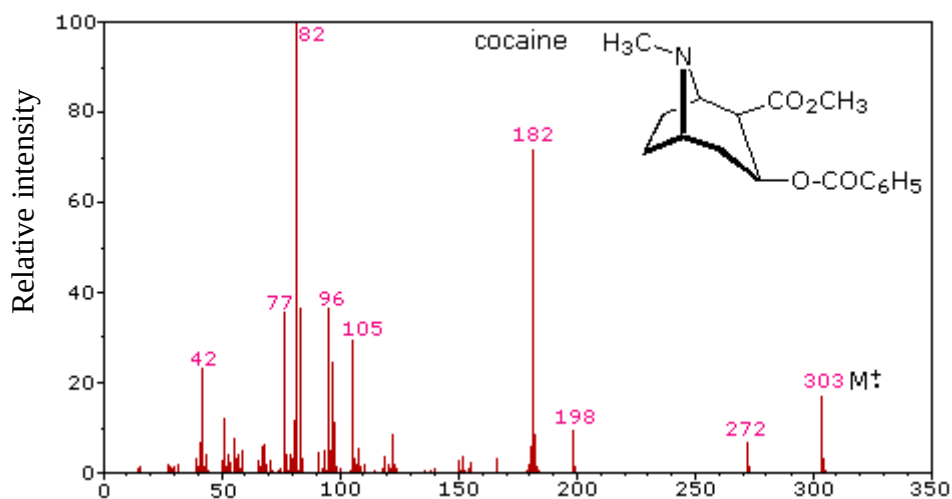


Присъствието на функционални групи, особено тези с хетероатом Y с неподелени валентни електрони (Y = N, O, S, X и т.н.), може драстично да промени модела на фрагментация на дадено съединение. Това е така, поради локализацията на радикал-катионни компоненти на молекулния йон с хетероатома. Тогава е много по-лесно да се отдели (йонизира) несвързан електрон, отколкото такъв, който е част от ковалентна връзка. Това е обобщено по-долу, където са представени модели на фрагментации на локализирани молекулни йони. Първите две фрагментации, водят до йони с четен брой електрони, а елиминирането дава йон с нечетен брой електрони.

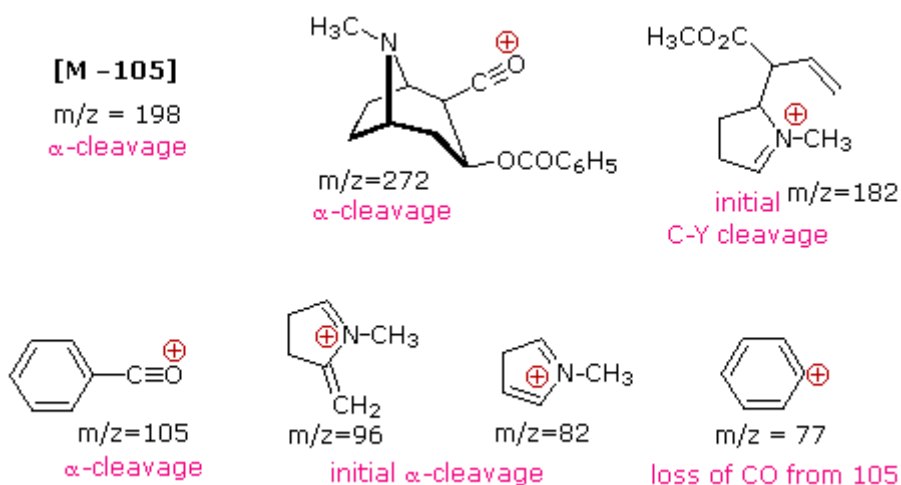


Разпределението на заряда показано по-горе е общо, но при всеки процес на разкъсване може да се формира друг вид йони. От трите показани модела на фрагментация α -късане се предпочита за азот, кислород и серни съединения.

Модела на фрагментация дава масспектър, при който се използва отпечатък на палеца (дактилоскопичен анализ) за идентифициране на съединенията, например: замърсители на околната среда, в токсикологията, при допинг контрол и др. Много малка част от непознатата субстанция е достатъчна за такъв анализ. На фиг 9 е показан масспектърът на кокаина и може да се използва в съдебна лаборатория, за да се докаже природата на непознат уличен наркотик. Дори и процеса на фрагментация да е удължен, образуваните йони могат да се идентифицират чрез трите механизма на разпадане показани по-горе. Йон с $m/z = 42$ може да бъде всеки от следните фрагменти: C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$.



Фиг. 9. Масспектър на кокаин.



Фрагментните йони с нечетен брой електрони са формирани чрез характерно преразпределение при което се отделят стабилни неутрални фрагменти.

Масспектрометрия с висока разделителна способност (High-resolution mass spectrometry).

Описаните досега спектри спадат към такива с ниска разделителна способност. При тях, стойността на m/z се закръглява до най-близката маса с цял номер. Съществуват масспектрометри с висока резолюция. Те могат да изчисляват стойността на m/z с точност до 0,0001, което прави метода изключително точен при определяне масата на молекулите. По този начин могат да се използват за определяне на молекулни формули, което на практика заменя елементния анализ. Определянето на молекулната формула при правилно определяне на молекулната маса е възможно, защото действителните маси на атомните ядра не са цели числа. За пример могат да се дадат трите молекули на O_2 , N_2H_4 , и CH_3OH . Действителните маси на молекулите са различни (въпреки, че формално всички те имат атомна маса от 32).

$$O_2 = 2(15.9949) = 31.9898$$

$$N_2H_4 = 2(14.0031) + 4(1.00783) = 32.0375$$

$$CH_3OH = 12.00000 + 4(1.00783) + 15.9949 = 32.0262$$

Използвана литература

1. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle, *"Spectrometric identification of organic compounds"*. 2005, John Wiley & Sons, Seventh edition.
2. Michigan State University, *Virtual Text Book of Organic chemistry* - www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/intro1.htm
3. University of California Irvine - School of Physical Science, *Organic chemistry video lectures* - <https://ps.uci.edu/content/openchemistry-lectures>
4. Massachusetts Institute of Technology, *Open video chemistry courses* - <http://ocw.mit.edu/courses/chemistry/>
5. Barbara Stuart, *"Infrared spestroscopy: Fundamentals and applications"*. 2006, John Wiley & Sons.
6. Eberhard Breitmaier, *"Structure elucidation by NMR in Organic chemistry"*. 2002, John Wiley & Sons, Third edition.
7. William Kemp *"Organic spectroscopy"*. 1986, "Macmillan", Heriot-Watt University, Edinburgh, 1986.
8. T. W Graham Solomons, Craig B. Fryhle, *"Organic Chemistry"*. 2000 John Wiley & Sons, Seventh edition.
9. Spectral database - http://sdbb.db.aist.go.jp/sdbb/cgi-bin/cre_index.cgi
10. Стефан Спасов, Михаил Арnaudов *"Приложение на спектроскопията в органичната химия"* Изд. "Наука и изкуство" София 1978.